

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - CAMPUS ARARANGUÁ

THIAGO TEIXEIRA CARDIAS DE SOUZA

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
DE ENERGIA**

Araranguá

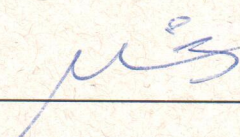
2017

THIAGO TEIXEIRA CARDIAS DE SOUZA

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE ENERGIA**

Trabalho de conclusão de curso na modalidade de artigo científico para a aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Engenharia de Energia da Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Araranguá

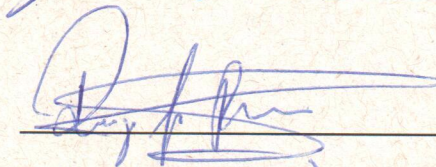
Aprovado em: 1 / 12 / 2017



Prof. Dr. Fernando Henrique Milanese (Orientador)



Prof. Dr. Thiago Dutra (Examinador)



Dr. Renzo Fabricio Figueroa Piña (Examinador)

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM SISTEMA HÍBRIDO DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO E TURBINA A GÁS

THIAGO TEIXEIRA CARDIAS DE SOUZA¹

RESUMO

Os sistemas híbridos de células a combustível de óxido sólido–turbina a gás (SOFC-GT) se apresentam como candidatos promissores para a geração de energia num futuro próximo devido às suas altas eficiências. No presente trabalho, a modelagem matemática e a simulação deste sistema são apresentadas. O sistema avaliado é composto por dois compressores (ar e combustível), dois recuperadores, uma célula a combustível de óxido sólido de reforma interna com recirculação de vapor d'água, um combustor, uma turbina e um gerador. A influência da razão molar vapor d'água-carbono na reforma a vapor do metano é explorada com maior detalhe e embora seja observado o decaimento na concentração de H_2 conforme tal razão cresce, mostrou-se que, na realidade, a produção de hidrogênio ao final da reação aumenta, atingindo o seu valor máximo a 1073K e $S/C=4$. Na simulação, confirmou-se que a recirculação anódica do vapor d'água é possível de ser feita neste arranjo através da relação denominada Excesso de Água. No pior caso observado, 973K e $S/C=4$, ainda havia 32,42% de vapor d'água em excesso. Além disso, enfoque foi dado aos sobrepotenciais da SOFC. Observou-se, no modelo utilizado, que as perdas por ativação são preponderantes na maior parte do intervalo de operação da célula, exceto na região próxima à densidade de corrente limite, aonde as perdas por concentração se sobrepõem às demais. Os resultados mostram eficiências elétrica do ciclo e da célula a combustível acima de 60% e 50% respectivamente, confirmando a alta performance do sistema. O modelo desenvolvido serve também de base para estudos vindouros nesta área.

Palavras-chave: Células a combustível, Turbinas a gás, SOFC-GT, Reforma a vapor

1 INTRODUÇÃO

A busca pela eficiência na conversão da energia dos combustíveis fósseis, aliada ao desenvolvimento de fontes renováveis de energia e à minimização dos impactos ambientais tem

¹Graduando do Curso de Engenharia de Energia da Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Araranguá, Rodovia Governador Jorge Lacerda, 3201, Jardim das Avenidas, Araranguá, Santa Catarina, Brasil, CEP 88905-355. E-mail: souza.thiago@grad.ufsc.br

sido fatores preponderantes nos últimos anos a impulsionar o setor energético mundial (HUANG; SINGHAL, 2013).

Neste contexto, as células a combustível emergem como tecnologia altamente promissora para geração de energia. São capazes de oxidar o combustível eletroquimicamente – dispensando a combustão e convertendo diretamente a energia química do combustível em energia elétrica. Desta maneira, não estão submetidas ao Ciclo de Carnot e, portanto, são capazes de atingir elevadas eficiências elétricas. Além disso, são atrativas em termos ambientais, apresentando como subprodutos apenas o vapor d'água e o dióxido de carbono.

Ademais, dada a característica exotérmica da reação eletroquímica, as células a combustível produzem calor que pode ser aproveitado em ciclos termodinâmicos Brayton ou Rankine. Em especial, células que operam a alta temperatura, como as células a combustível de óxido sólido (SOFC), são propícias para este tipo de configuração (ZHANG et al., 2010).

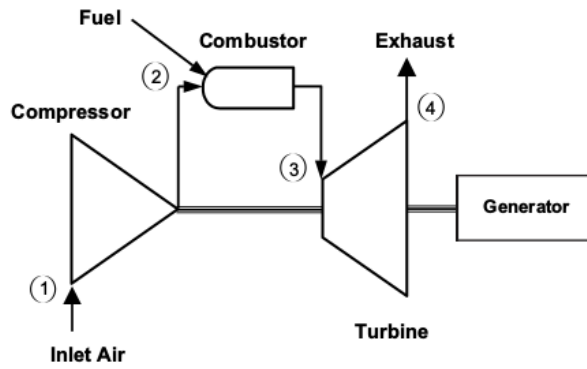
A SOFC se destaca entre as demais células a combustível por possuir a maior eficiência de conversão. Sua característica marcante é a alta temperatura de operação (600–1000°C), que além de possibilitar a utilização de outros combustíveis além do puro hidrogênio – através do processo de reforma –, permite o aproveitamento do efluente térmico para cogeração de tal modo que a integração de SOFC's com turbinas a gás tem sido extensivamente estudada nos últimos anos. Em tal arranjo, as altas irreversibilidades do processo de combustão são evitadas e eficiências elétricas acima de 60% são atingidas (SINGHAL; KENDALL, 2003; HASELI; DINCER; NATERER, 2008).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

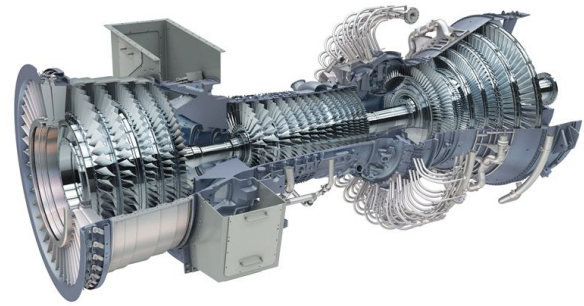
Os principais pressupostos teóricos relacionados ao tema estão elencados a seguir.

2.1 Turbinas a gás

Turbinas a gás são máquinas térmicas que extraem energia dos gases provenientes da combustão de ar comprimido e um combustível gasoso, geralmente gás natural (WILSON; KORAKIANITIS, 2014). Caracterizam-se pela grande quantidade de energia produzida em relação às suas dimensões e peso e tem sido utilizadas extensivamente nos últimos 50 anos para produção de energia (BOYCE, 2011). Na sua forma mais simples, conforme Figura 1(a), constituem-se de três componentes principais: compressor, câmara de combustão e turbina. Esta, por sua vez, em configurações de eixo simples, está acoplada tanto ao compressor quanto ao gerador elétrico (Figura 1(b)).



((a)) Ciclo Brayton Simples



((b)) Turbina a gás GE LM6000

Figura 1 – Turbina a gás. Fonte: GE

A turbina a gás opera segundo o ciclo Brayton (Figura 1(a)). Em um processo ideal, de acordo com a Figura 2, o ar é comprimido isentropicamente (1) e, por consequência, sofre um aumento de temperatura. A seguir, na câmara de combustão (2), a energia química do combustível é convertida em energia térmica através da oxidação pelo ar. Por conseguinte, a temperatura do fluido aumenta assim como a sua entropia. Este é expandido isentropicamente em uma turbina gerando trabalho mecânico (3), que é convertido, então, em energia elétrica através de um gerador elétrico. Por fim, após a expansão, os gases são liberados para o ambiente (4). Naturalmente, o processo real possui irreversibilidades decorrentes, por exemplo, do atrito do fluido com a máquina, da combustão, entre outros fatores que diminuem sua eficiência (MORAN et al., 2010).

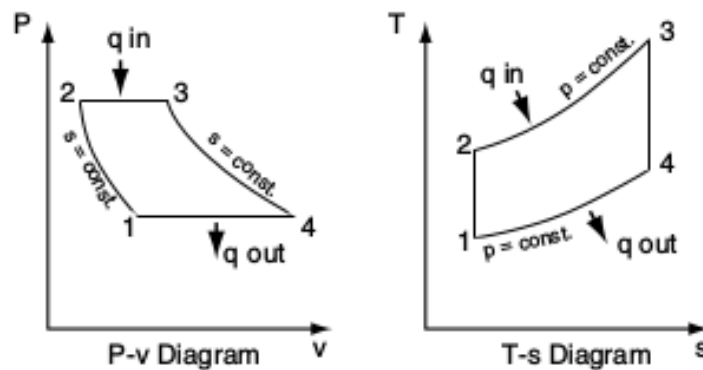


Figura 2 – Diagramas P-v e T-s do Ciclo Brayton. Fonte: Soares (2011)

Na condição de máquina térmica, a eficiência máxima de uma turbina a gás é determinada de acordo com o ciclo de Carnot. Assim, depende essencialmente das temperaturas máxima e mínima do processo. Neste íterim, a temperatura de entrada na turbina (*turbine inlet temperature* – TIT) desempenha um papel significativo para melhoria da eficiência da planta. Temperaturas de até 1600°C podem ser atingidas em turbinas modernas (BREEZE, 2014).

Valores maiores da TIT entram em conflito direto com as propriedades dos materiais da turbina. De tal modo que os esforços científicos são contínuos para contornar esta barreira. Dentre eles, destacam-se as pesquisas em materiais avançados (ligas alternativas, cerâmicas, revestimentos especiais – *thermal barrier coatings*) e em técnicas de resfriamento das palhetas dos rotores das turbinas (*blade cooling*) (BREEZE, 2014).

Embora, quando opere com altas razões de compressão, o ciclo padrão simples apresente elevadas eficiências, em turbinas a gás de menor porte, i.e. com baixas razões de compressão, a eficiência do sistema é severamente afetada. Uma das causas de tão baixo valor associa-se ao não aproveitamento térmico dos gases de exaustão – expelidos a altas temperaturas. Destarte, uma estratégia amplamente utilizada para tornar o ciclo mais eficiente consiste justamente no aproveitamento dos gases de exaustão da turbina em um trocador de calor conhecido como regenerador ou recuperador (BECK; WILSON, 2012).

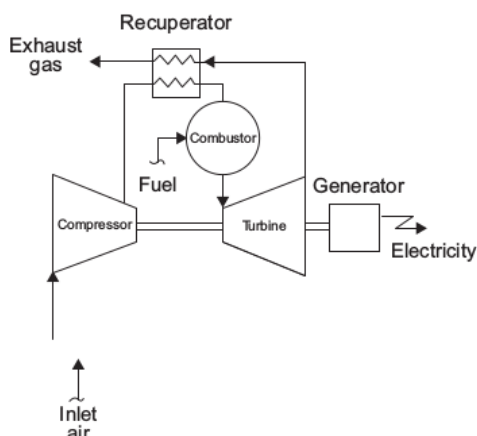


Figura 3 – Esquema de uma turbina a gás recuperada. Fonte: Breeze (2014)

Neste, os gases de exaustão trocam calor em contracorrente com o ar recém saído do compressor. Deste modo, além de possibilitar a operação em menores pressões, o consumo de combustível é reduzido tendo em vista a maior temperatura na qual o fluido de trabalho entra no combustor. Como consequência, observa-se um aumento expressivo na eficiência (BREEZE, 2014).

Diversos arranjos em turbinas a gás permitem uma maior conversão de energia térmica em elétrica assim como proporcionam aumento na geração de potência. O resfriamento do ar entre estágios de baixa e alta pressão do compressor (*intercooling*) e, de modo análogo, o reaquecimento dos gases de exaustão entre estágios da turbina (*reheating*) são exemplos disso. O resfriamento, quando utilizado conjuntamente em turbinas regenerativas com altas razões de compressão, permite eficiências da ordem de 40% (HEPPENSTALL, 1998).

Outro método consiste na injeção mássica de água (*mass injection*) em algumas partes

do ciclo, comumente vapor d'água no combustor (*steam injection*). Isso proporciona a redução da temperatura dos gases de combustão e, portanto, diminui a quantidade de ar em excesso normalmente fornecida para reduzir tal temperatura. Consequentemente, a potência elétrica produzida aumenta enquanto seu consumo no compressor diminui. Estima-se o aumento de 2–4% da eficiência original a partir da injeção de vapor no combustor (BREEZE, 2014). Outrossim, a adição de spray de água no ar de entrada do compressor (*inlet fogging*) apresenta efeitos positivos na performance da turbina a gás – principalmente quando associada ao interresfriamento (ROUMELIOTIS; MATHIOUDAKIS, 2010).

Ademais, ciclos combinados são uma grande alternativa para se aproveitar melhor a energia dos gases de exaustão. Nestes sistemas, eficiências acima de 60% já foram atingidas. A união entre turbinas a gás e ciclos a vapor através de uma caldeira de recuperação (*Heat Recovery Steam Generator* – HRSG), que produz vapor por meio do calor dos gases de exaustão da turbina, constitui prática consolidada na indústria (ERIKSEN, 2017). Outros ciclos termodinâmicos podem usufruir do rejeito térmico destes sistemas como ciclos de refrigeração por absorção, ciclos avançados como Rankine Orgânico (ORC) e, inclusive, arranjos híbridos com coletores solares assim como células a combustível podem ser concebidos.

Neste contexto, a combinação de turbinas a gás com células a combustível de altas temperaturas tem se mostrado promissora para geração de energia altamente eficiente. Em particular, sistemas híbridos baseados em células a combustível de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell* – *Gas Turbine*, SOFC-GT), objeto de estudo deste trabalho, haja vista sua alta temperatura de operação, são considerados por pesquisadores da área como candidato para alcançar proeminência na conversão de energia em um futuro próximo (BUONOMANO et al., 2015).

2.2 Células a Combustível

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente a energia química de um combustível em energia elétrica e possibilitam, a depender do tipo de célula, o aproveitamento térmico de seu efluente para fins de cogeração. Devido à sua característica intrínseca de funcionamento, não estão limitadas ao ciclo de Carnot, apresentando, portanto, elevada eficiência. O combustível classicamente utilizado nas células é o hidrogênio, contudo existe a possibilidade de se utilizar o gás natural e outros hidrocarbonetos, etanol e biogás através de processos de reforma (LARMINIE; DICKS, 2003).

O princípio clássico de funcionamento da célula foi demonstrado primeiramente em 1839 por Sir William Robert Grove. Em seu experimento, Figura 4, Grove buscava provar que a hidrólise poderia ser revertida através da combinação entre os gases hidrogênio e oxigênio.

Ao longo do trabalho, Grove observou a produção de eletricidade através da deflexão de um galvanômetro acoplado à célula rudimentar – batizada de “bateria voltaica gasosa” (*gaseous voltaic battery*) (GROVE, 2012).

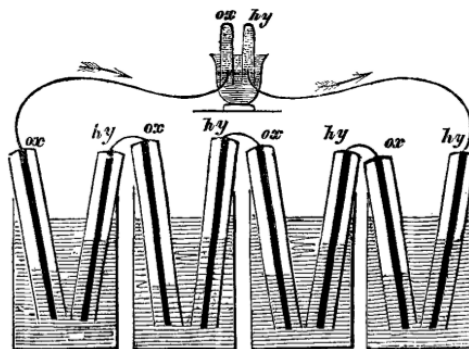
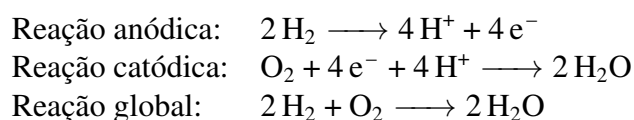


Figura 4 – Experimento de Grove. Fonte: Grove (2012)

Tal bateria possuía eletrodos de platina cujas extremidades estavam expostas aos gases oxigênio e hidrogênio por meio de tubos de vidro hermeticamente selados. O eletrólito era uma solução ácida diluída (THOMAS, 2012). À época, haja vista a baixa potência gerada, o trabalho de Grove foi eclipsado por outras descobertas. Todavia, contribuições crescentes no âmbito da pesquisa se deram a partir do final do século XX – período no qual Ludwig Mond cunhou o termo célula combustível para o arranjo de Grove – culminando, em meados dos anos 60, em aplicações em veículos espaciais. Desde então, as células a combustível são estudadas intensivamente (APPLEBY, 1990).

Assim, em uma célula combustível com eletrólito ácido, as reações químicas que se processam são as seguintes (LARMINIE; DICKS, 2003):



No ânodo, o hidrogênio é ionizado – liberando elétrons e energia. Os íons H^+ são transportados via eletrólito para o cátodo, aonde encontra o oxigênio e os elétrons – transportados via circuito elétrico – formando água (cf. Figura 5).

Atualmente, a célula combustível é constituída fundamentalmente de um eletrólito em contato próximo com dois eletrodos (cátodo e ânodo) conforme Figura 5. O ânodo e o cátodo são expostos continuamente ao combustível e ao agente oxidante (ar ou oxigênio) respectivamente. Os elétrons são transportados entre os eletrodos, graças a um circuito externo, e o transporte de íons ocorre através do eletrólito, que está localizado entre os eletrodos (WILLIAMS et al., 2004).

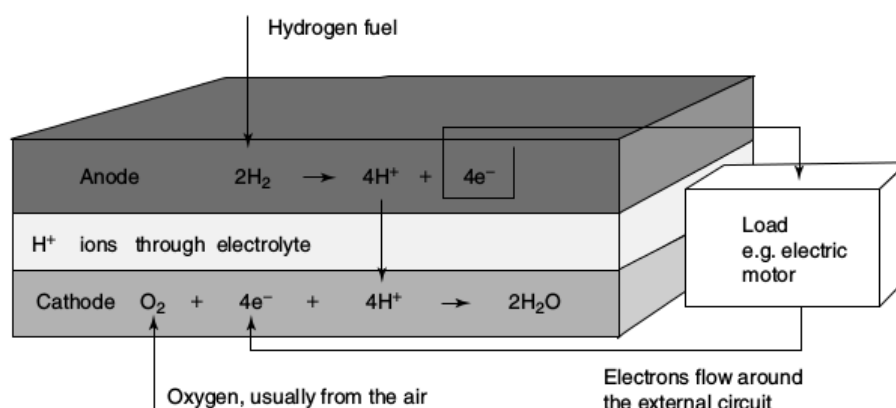


Figura 5 – Funcionamento de uma célula combustível com eletrólito ácido. Fonte: Larminie e Dicks (2003)

Existem seis tipos principais de células a combustível, cuja essência de funcionamento, materiais e métodos de fabricação e, conseqüentemente, campos de aplicação são dos mais diversos. Em geral, esta classificação decorre do tipo de eletrólito utilizado, o que, por sua vez, determinará parâmetros como temperatura de operação e o tipo de configuração da célula. A Tabela 1 ilustra tais diferenças.

Tabela 1 – Comparação entre os principais tipos de tabelas.

Tipo de célula	Íon transportado no eletrólito	Temperatura de operação (°C)	Faixa de potência
Alcalina (AFC)	OH^-	50–220	5–150 kW
Membrana de troca de prótons (PEMFC)	H^+	30–110	5–250 kW
Metanol direto (DMFC)	H^+	20–90	5 kW
Ácido fosfórico (PAFC)	H^+	160–220	50 kW – 11 MW
Carbonato fundido (MCFC)	CO_3^{2-}	500–800	100 kW – 2 MW
Óxido sólido (SOFC)	O^{2-}	600–1000	2 kW – multi-MW

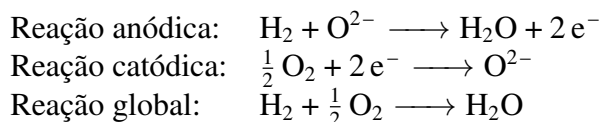
Fonte: Adaptado de Amado et al. (2007).

2.2.1 Células a combustível de óxido sólido

As células combustíveis de óxido sólido, doravante denominada SOFC (abreviação do termo inglês *Solid Oxide Fuel Cell*), são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química do combustível em elétrica por meio da diferença de potencial químico do oxigênio en-

tre o cátodo e o ânodo. Na SOFC, o íon óxido, O^{2-} , atravessa o eletrólito em direção ao ânodo, onde ocorre a oxidação do combustível e a produção de água. São compostas majoritariamente por materiais cerâmicos porosos e operam sob altas temperaturas (SINGHAL; KENDALL, 2003).

Para o combustível hidrogênio, as reações químicas da SOFC estão descritas abaixo:



Tal célula é constituída por cinco elementos: cátodo, ânodo, eletrólito e dois elementos interconectores – todos sólidos. O eletrólito é construído a partir de uma cerâmica condutora de íons óxido, normalmente Zircônia estabilizada com Ítria (YSZ, *Yttria-Stabilized Zirconia*), que em temperaturas de 600°C a 1000°C conduz íons óxido provenientes do cátodo para o ânodo (HUANG; SINGHAL, 2013).

Por sua vez, os eletrodos são feitos de materiais porosos. O cátodo pode ser constituído de manganitas, cobaltitas ou ferritas de lantânio dopadas e o ânodo geralmente é feito de um material compósito à base de Ni/YSZ. O interconector pode ser tanto cerâmico quanto metálico. No primeiro caso, são comumente utilizadas as cromitas de lantânio ($LaCrO_3$), com estrutura perovskita, dopadas com íons de metais alcalino-terrosos (cálcio, magnésio e estrôncio). Com respeito aos materiais metálicos, níquel, ligas de cromo ou ferro são geralmente empregados (AMADO et al., 2007).

Existem tanto no formato tubular, Figura 6(a), quanto planar, Figura 6(b), e são comumente agrupadas em pilhas (*stacks*) formadas por conjuntos de células conectadas eletricamente tanto em série quanto em paralelo (*bundle*), Figura 6(c), de modo a produzir energia com valores de tensão e corrente adequados.

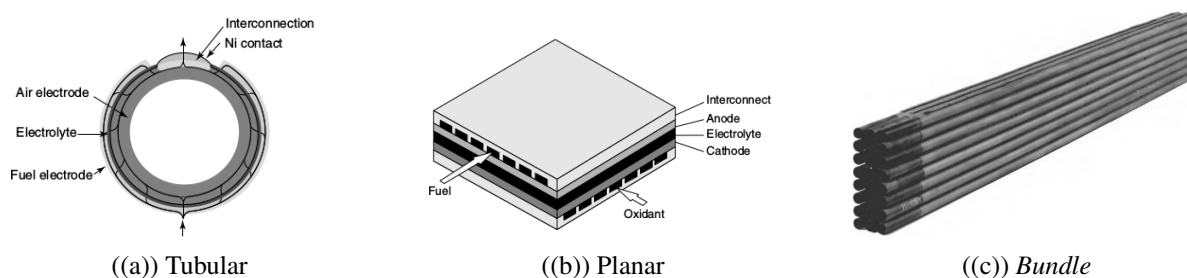


Figura 6 – Tipos mais comuns de SOFC. Fonte: Vielstich et al. (2009) e Larminie e Dicks (2003)

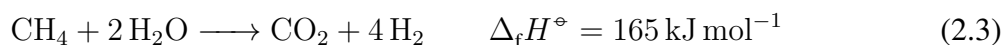
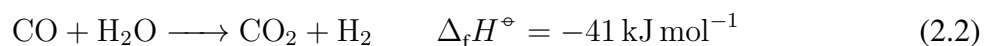
São perfeitamente aplicáveis na geração distribuída de energia, visto que são capazes de gerar energia em um intervalo considerável de potência – desde poucos kW a dezenas de MW. Ademais, as altas temperaturas favorecem a reação eletroquímica e permitem a reforma de combustíveis no interior da célula - flexibilizando a utilização de diferentes combustíveis -

(HUANG; SINGHAL, 2013), além de proporcionarem rejeito térmico de alta qualidade (ZHANG et al., 2010).

2.3 Reforma

O processo de reforma visa a obtenção química do hidrogênio a partir de hidrocarbonetos. Basicamente, há três maneiras de reformar um combustível: reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica (SOUZA, 2009).

A reforma a vapor (*steam reforming reaction* – SMR) consiste no mecanismo simplificado das seguintes reações:



A reforma a vapor (2.1) consiste na quebra da molécula do hidrocarboneto através da reação com vapor d'água num leito catalítico, o que produz monóxido de carbono e hidrogênio. Caracteriza-se por ser uma reação altamente endotérmica e que, portanto, deve operar sob altas temperaturas (ACEVEDO, 2006).

Na reforma a vapor do metano, embora a proporção estequiométrica dos reagentes seja 1 mol de CH_4 para 1 mol de H_2O , costuma-se utilizar uma razão molar vapor d'água:metano (*steam-to-carbon ratio*) entre 2,5 e 5, a fim de evitar a deposição de carbono no reator catalítico (SOUZA, 2009; ACEVEDO, 2006).

Simultaneamente, processa-se a reação de deslocamento água-gás (*water-gas shift reaction* – WGS), representada em (2.2), a qual transforma o monóxido de carbono, a partir de reação com o vapor d'água, em dióxido de carbono e hidrogênio. Em suma, a reação global, para o metano, conhecida como metanação, possui a forma vista em (2.3).

Na prática, a complexidade da reforma é tal que mesmo um mecanismo reduzido da reação de reforma a vapor envolvendo seis espécies químicas possui um conjunto de onze reações químicas ocorrendo ao mesmo tempo (ACEVEDO, 2006).

A oxidação parcial (*partial oxidation* – POX) tem como reagentes o combustível e o oxigênio, que suprido em quantidade insuficiente para uma combustão completa, é capaz de produzir hidrogênio, juntamente com CO. Esta reação é exotérmica e pode ocorrer em altas temperaturas (1200-1500°C) sem a necessidade de catalisadores. Apresenta uma eficiência menor que a reforma a vapor haja vista a menor quantidade produzida de hidrogênio. Entretanto,

ao contrário de processos catalíticos, pode processar hidrocarbonetos mais pesados, como o diesel (LARMINIE; DICKS, 2003).

A reforma autotérmica (*autothermal reforming* - ATR) é um processo no qual vapor d'água e um oxidante (ar ou oxigênio) são alimentados juntamente com o combustível num reator catalítico, constituindo desta maneira uma combinação da reforma a vapor e oxidação parcial. Possui este nome pois tal arranjo é autossustentável termicamente – a oxidação parcial provê o calor necessário para a reforma a vapor. Apresenta a vantagem de utilizar menos vapor para conversão do combustível em hidrogênio e por não necessitar de um complexo sistema de gerenciamento térmico, haja vista sua característica intrínseca de aproveitamento do calor das reações (LIN et al., 2013).

A reforma a vapor é extensivamente utilizada em SOFC's, tendo em vista as altas temperaturas de operação de célula. Pode ser realizada num compartimento separado da célula – reforma externa (*external reforming*) – ou, aproveitando o calor produzido pela reação eletroquímica, dentro da mesma – reforma interna (*internal reforming*). Esta, por sua vez, pode ocorrer de duas formas: direta (*direct internal reforming* – DIR) ou indireta (*indirect internal reforming* – IIR). Na primeira, a reforma e a reação eletroquímica ocorrem simultaneamente no mesmo local, ou seja, no próprio ânodo. Na última, há uma barreira física no interior da célula separando os dois processos, como exemplificado na Figura 7 (CHOUDHURY; CHANDRA; ARORA, 2013)

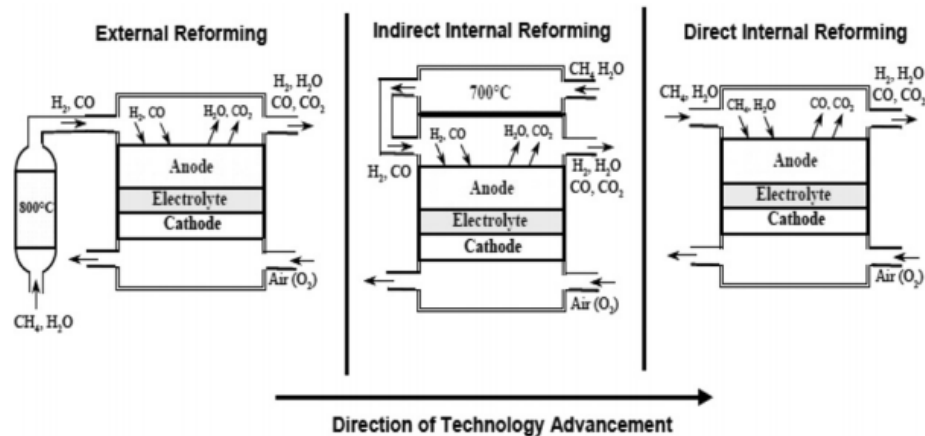
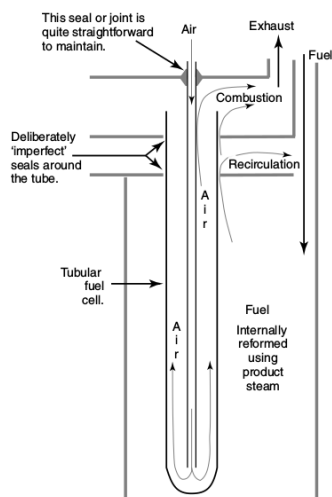


Figura 7 – Esquemas funcionais dos diferentes tipos de reforma em uma SOFC. Fonte: Choudhury, Chandra e Arora (2013)

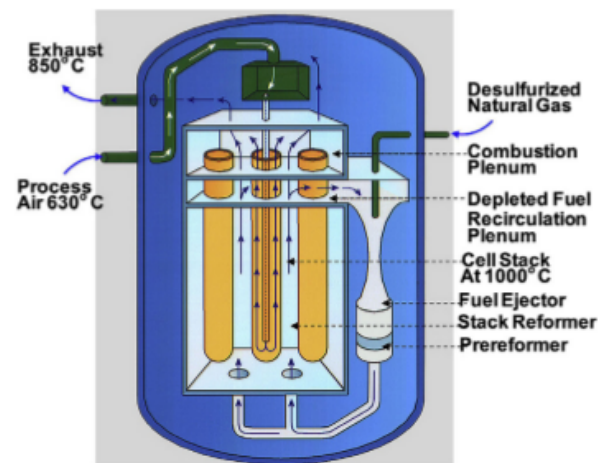
Com relação ao suprimento de vapor para a reação de reforma, duas maneiras bem consolidadas podem ser empregadas: produção de vapor através de uma caldeira de recuperação (*Heat Recovery Steam Generator* — HRSG) ou a recirculação dos gases de exaustão anódicos (*Anode off-gas recirculation*).

No primeiro caso, os gases de exaustão da turbina são utilizados para geração de vapor no HRSG e direcionados para o ânodo da SOFC juntamente do combustível. Este método possibilita maior controle do sistema assim como a utilização do vapor em outros processos, contudo há a desvantagem do maior custo capital decorrente da aquisição da caldeira. Pode ser aplicado tanto na reforma externa quanto interna.

A outra alternativa consiste em extrair o vapor d'água produzido na reação eletroquímica por meio de um ejetor localizado próximo à saída dos gases do compartimento anódico. Estes são direcionados de tal forma a encontrarem o combustível e ingressarem novamente na célula. Por excelência, utiliza-se este arranjo na reforma interna. Podem contar com um pré-reformador, o qual antecipa o início do processo de reforma. É vantajoso por ser mais barato em relação ao HRSG e por proporcionar maior eficiência de conversão (BUONOMANO et al., 2015).



((a)) Sem pré-reformador



((b)) Com pré-reformador (Siemens)

Figura 8 – Sistema de recirculação dos gases anódicos. Fonte: Buonomano et al. (2015) e Larminie e Dicks (2003)

2.4 Sistema SOFC e Turbinas a gás

Zhang et al. (2010) apresentaram diversas estratégias de hibridização de células combustível de óxido sólido estudadas até o momento. Junto com Buonomano et al. (2015), estes autores subdividiram os sistemas SOFC-GT basicamente em dois arranjos: pressurizados e atmosféricos (cf. Figura 9).

Nos sistemas pressurizados (Figura 9(a)), a ideia subjacente ao acoplamento da turbina a gás e a SOFC consiste em aproveitar o rejeito térmico da célula para expandi-lo na turbina. O nome desta configuração se justifica pois o cátodo da SOFC recebe o ar pressurizado após a

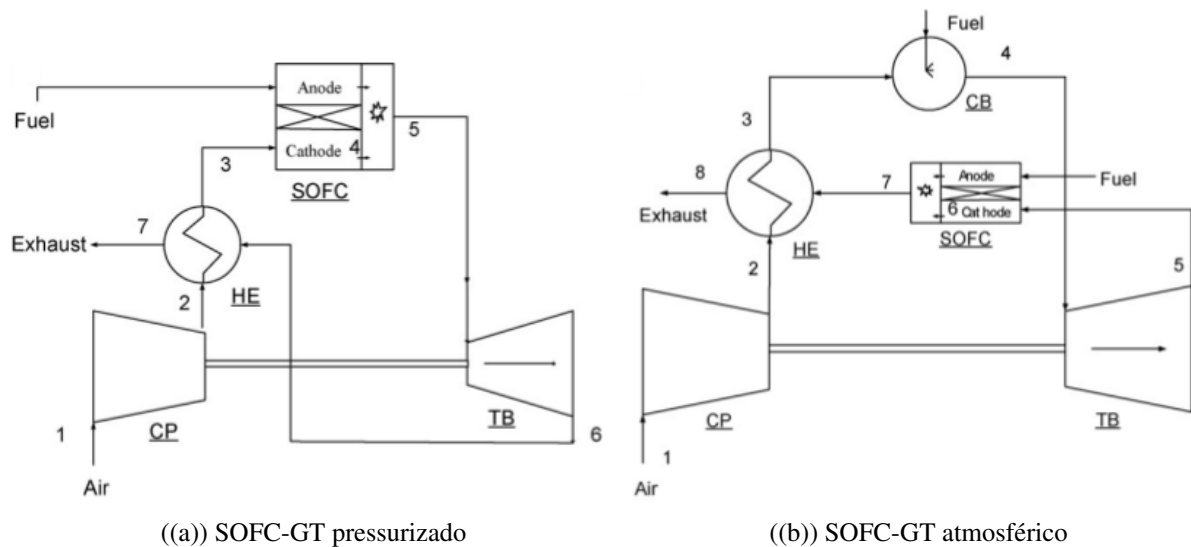


Figura 9 – Principais configurações do sistema SOFC-GT. Fonte: Zhang et al. (2010)

passagem deste pelo recuperador.

Após a reação eletroquímica, os produtos da reação são encaminhados a um combustor — também chamado por alguns autores de *afterburner* — de modo a oxidar os resquícios de combustível que se encontram na mistura além de aumentar a temperatura desta. Os gases saídos do combustor são expandidos na turbina e encaminhados ao lado quente do recuperador.

Apesar do aumento no consumo de combustível da planta, há uma maior geração de potência devido à célula. Além disso, a pressão apresenta efeitos positivos na performance desta. Com isso, teoricamente, o sistema atinge com facilidade eficiências acima de 60%.

Nos sistemas atmosféricos (Figura 9(b)), por sua vez, o cátodo da célula recebe os gases já expandidos pela turbina — ou seja, aproximadamente à pressão atmosférica. O efluente térmico é, então, encaminhado ao lado quente do recuperador da turbina a gás. Nesta configuração, a eficiência é por volta de 5–10% menor em relação ao sistema pressurizado (ZHANG et al., 2010).

Massardo e Lubelli (1998) avaliaram a performance de sistemas pressurizados e atmosféricos reformados internamente. Em todos sistemas analisados, a geração do vapor para reforma era feita através de caldeiras de recuperação. O vapor ora era utilizado conjuntamente com um ciclo Rankine ora injetado na própria turbina (ciclo Cheng). Diversas análises envolvendo a razão de compressão e temperatura de operação foram realizadas. Notou-se que a contribuição percentual da potência da SOFC é maior quando esta opera sob pressão atmosférica e em ambos casos a contribuição da turbina a vapor no conjunto era ínfima (<5%). As eficiências alcançadas foram consideravelmente altas: 65–70% e 74–76% nos sistemas atmosféricos e pressurizados respectivamente.

Chan, Ho e Tian (2002) apresentaram uma modelagem completa de um sistema SOFC-GT pressurizado contendo uma SOFC com reforma interna, uma turbina de eixo duplo, dois compressores, e três recuperadores. Embora o sistema conte com um recuperador dedicado para o aquecimento de água, os autores não explicitaram a origem do vapor para reforma. As análises focaram na performance do sistema sob variações da pressão de operação e vazão mássica de combustível. Observou-se que o aumento da pressão é favorável ao sistema em geral enquanto o aumento de vazão mássica de combustível – sob certas considerações – causa diminuição na eficiência do mesmo. Em suma, eficiências elétrica e total correspondentes a 62,2% e 83,8% respectivamente foram reportadas neste artigo.

Calise, Palombo e Vanoli (2006) realizaram uma análise do sistema SOFC-GT pressurizado sob condições de carga total e parcial da turbina. A configuração do sistema é mais detalhada que as anteriores, apresentando uma SOFC reformada internamente com recirculação anódica, válvulas de *bypass*, misturadores e um queimador catalítico. Os autores foram altamente cautelosos na modelagem das perdas da células e no modelo da turbina a gás, que foi concebido através de mapas de performance. Dentre as três estratégias de carga parcial consideradas, a mais eficiente foi aquela que manteve a razão ar-combustível constante. Para uma potência elétrica equivalente a 34% da potência nominal da planta, obteve-se uma eficiência de 45%. Em carga total, o resultado obtido foi de 65,4%.

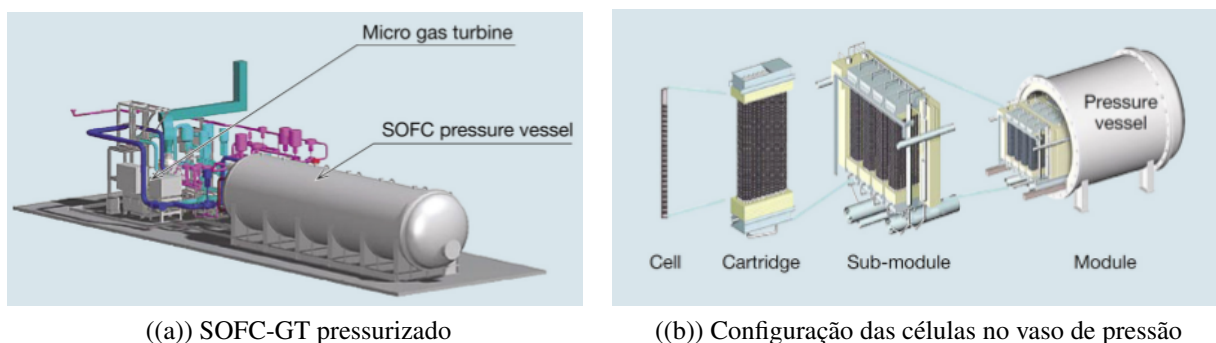
Embora esforços significativos tenham sido feitos nas últimas décadas no estudo deste sistema, poucos arranjos experimentais foram construídos, haja vista o expressivo custo associado – mesmo em escala laboratorial (BUONOMANO et al., 2015).

Neste sentido, o primeiro sistema híbrido SOFC-GT foi construído em 2000 pela companhia Siemens-Westinghouse (Figura 10). Nesta ocasião, uma planta de 220 kW foi desenvolvida para operar sob responsabilidade da empresa *Southern California Edison* no *National Fuel Cell Research Center* na Universidade da Califórnia em Irvine (BUONOMANO et al., 2015). Um conjunto de 1152 células tubulares a exemplo da Figura 6(c) dispostas em conjuntos série-paralelo foram submetidos a pressão absoluta de 3 atm. O sistema funcionou durante 3257 horas gerando 190 kW, com uma microturbina gerando 30 kW adicionais a uma eficiência líquida de 53% e temperatura de operação de 1000°C (HUANG; SINGHAL, 2013).



Figura 10 – Protótipo da Siemens-Westinghouse. Fonte: Buonomano et al. (2015) e Huang e Singhal (2013)

Similarmente, a Mitsubishi Power Industries comissionou um sistema híbrido em 2004 (Figura 11). Este consistia num conjunto SOFC interno a um vaso de pressão acoplado a uma microturbina de eixo simples. Células tubulares agrupadas em cartuchos (Figura 11(b)) operando a 1000°C e aproximadamente $0,65\text{V}$ proporcionaram uma potência líquida de 200 kW obtida com eficiência elétrica de 50% (GENGO et al., 2008).



((a)) SOFC-GT pressurizado

((b)) Configuração das células no vaso de pressão

Figura 11 – Protótipo da Mitsubishi Power Industries. Fonte: Gengo et al. (2008)

Embora muito similares em *design* e operação, algumas diferenças entre estes experimentos devem ser salientadas: (i) turbina de eixo simples no arranjo Mitsubishi vs. eixo duplo no Siemens-Westinghouse; (ii) recirculação dos gases anódicos através de soprador a alta temperatura (*high-temperature blower*) no Mitsubishi vs. ejetor no Siemens; (iii) os gases de exaustão do ânodo e cátodo são oxidados num combustor externo no Mitsubishi vs. oxidação interna no arranjo Siemens (BUONOMANO et al., 2015).

3 METODOLOGIA

O sistema considerado neste trabalho está ilustrado na Figura 12. Consiste de dois compressores (AC e FC), dois recuperadores (REC 1 e REC 2), uma SOFC de reforma interna e com recirculação anódica do vapor d'água, um combustor (COMB), uma turbina (T) e um ge-

rador elétrico (G). O arranjo assemelha-se ao sistema proposto em Chan, Ho e Tian (2002) com a exceção de não possuir um terceiro recuperador e uma segunda turbina.

O ar comprimido no processo 1–2 entra no primeiro recuperador e troca calor com os gases de exaustão da turbina (nó 10). Similarmente, a pressão do gás natural é elevada em 4–5 e este entra no segundo recuperador, trocando calor com os gases provenientes do primeiro (nó 11). O ar e o combustível devidamente aquecidos e pressurizados (nós 3 e 6) entram no cátodo e no ânodo da SOFC, respectivamente.

No interior da célula, o combustível é reformado, produzindo uma mistura rica em hidrogênio, o qual é então oxidado eletroquimicamente no ânodo da SOFC. A reação gera energia elétrica e calor, que aquece os gases de entrada e é aproveitado no processo de reforma. O vapor d'água gerado pela reação é recirculado, cf. Figura 8, de modo a atender às necessidades de vapor da reforma.

Os gases do cátodo e do ânodo (nós 7 e 8) se misturam no combustor, aonde os combustíveis remanescentes (H_2 , CH_4 e CO) são oxidados completamente pelo ar em excesso provido pelo cátodo. Os gases de exaustão do combustor são encaminhados à turbina (nó 9), realizando trabalho mecânico que é convertido em energia elétrica no gerador (G). Na saída da turbina (nó 10), os gases quentes trocam calor nos recuperadores 1 e 2 sendo liberados para atmosfera no nó 12.

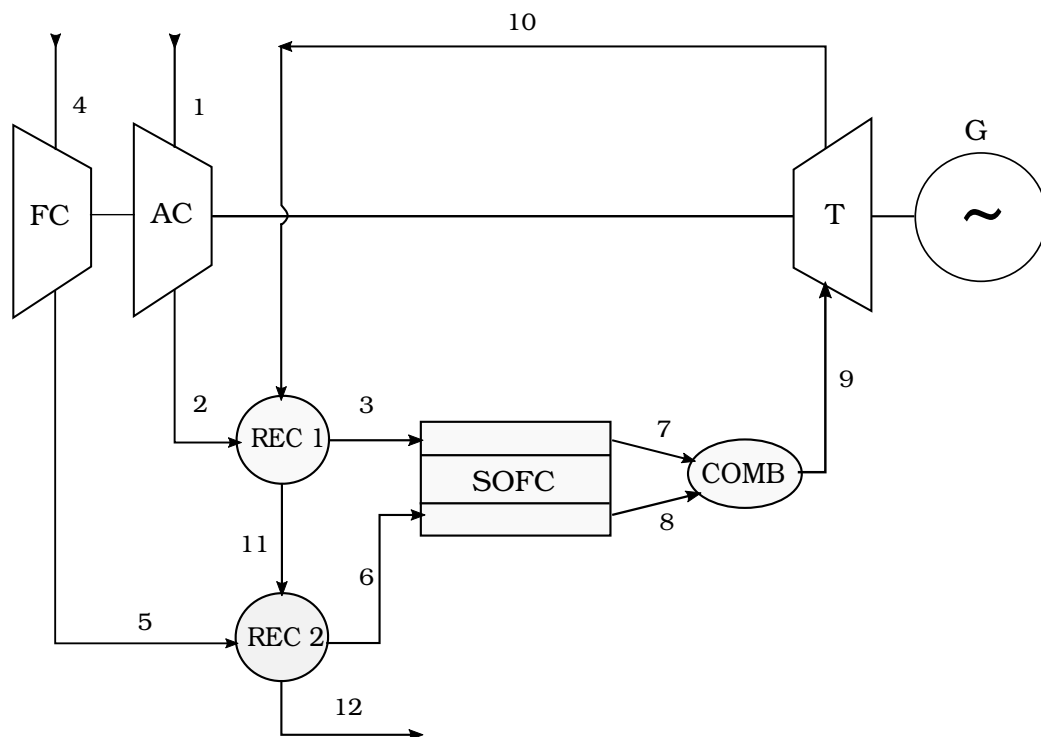


Figura 12 – Sistema híbrido SOFC-GT analisado no estudo. Fonte: o Autor

3.1 Considerações iniciais

O intuito deste trabalho é realizar a modelagem zero-dimensional da planta ilustrada na Figura 12. Assim, as seguintes hipóteses simplificadoras foram levadas em consideração:

- Ciclo híbrido em regime permanente;
- Todos os fluidos são considerados gases ideais;
- Efeitos desprezíveis de perdas friccionais, da energia cinética e potencial;
- Reforma ocorre internamente e está em equilíbrio químico;
- Considerou-se que o combustível é metano puro.
- SOFC funciona com o H_2 fornecido pela reforma.
- Ar ambiente e o metano estão a 300 K e 1 bar;
- Temperatura e pressão de operação da SOFC são 1173 K e 4 bar;

3.2 Correlações termodinâmicas

Para os cálculos termodinâmicos do ciclo, os polinômios definidos por Burcat (1984) para entalpia, entropia-padrão e calor específico foram utilizados. Tais correlações são válidas no intervalo 300–5000K e possuem as formas dadas pelas seguintes equações:

$$\frac{\bar{h}}{\bar{R}T} = a_1 + \frac{a_2}{2}T + \frac{a_3}{3}T^2 + \frac{a_4}{4}T^3 + \frac{a_5}{5}T^4 + a_6 \quad (3.1)$$

$$\frac{\bar{s}^\circ}{\bar{R}} = a_1 \ln T + a_2T + \frac{a_3}{2}T^2 + \frac{a_4}{3}T^3 + \frac{a_5}{4}T^4 + a_7 \quad (3.2)$$

$$\frac{\bar{c}_P}{\bar{R}} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \quad (3.3)$$

As constantes a_1 – a_7 para os diferentes gases usados neste estudo podem ser encontradas no Apêndice C de Gardiner Jr. (1984) ou, em melhor forma, em Chan, Low e Ding (2002). Na correlação (3.1), a entalpia de formação está incluída e os valores de \bar{h} , \bar{s}° , \bar{c}_P e \bar{R} estão em base molar.

No cálculo da entropia, além da entropia-padrão definida na equação (3.2), os efeitos relativos à pressão devem ser considerados:

$$\bar{s}(T, p) = \bar{s}^\circ(T) - R \ln \left(\frac{p}{p_{ref}} \right) \quad (3.4)$$

Na equação (3.4), p é a pressão parcial da espécie química analisada e p_{ref} , a pressão de referência da mistura.

3.3 Modelagem da turbina a gás

3.3.1 Compressor de ar

Com base em Roberts e Brouwer (2006), o primeiro passo na modelagem do compressor foi descobrir a temperatura de saída do mesmo através de:

$$T_2 = T_1 \left\{ 1 + \frac{1}{\eta_{c,s}} \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \right\} \quad (3.5)$$

O termo $\eta_{c,s}$ representa a eficiência isentrópica do compressor. Ferrari et al. (2017) demonstrou que o termo $(\gamma - 1)/\gamma$ é equivalente a \bar{R}/\bar{c}_P . Assim, dispensou-se o uso de γ constante. Ademais, segundo a primeira lei da termodinâmica, a potência requerida pelo compressor de ar foi calculada através da seguinte maneira:

$$\dot{W}_{AC} = \dot{n}_1 \sum y_k \bar{h}_k(T_1) - \dot{n}_2 \sum y_k \bar{h}_k(T_2) \quad (3.6)$$

Na equação (3.6), \dot{n} corresponde à vazão molar, y_k representa a fração molar do componente k na mistura e \bar{h}_k , por sua vez, representa a entalpia deste respectivo componente a uma determinada temperatura. No presente trabalho, o ar é considerado como uma mistura de 79% de N_2 e 21% de O_2 .

3.3.2 Compressor de combustível

Analogamente ao compressor de ar, calculou-se a temperatura de saída do FC (T_5) a fim de determinar a potência requerida pelo compressor de combustível (\dot{W}_{FC}) e a potência consumida pelos dois compressores (\dot{W}_c).

$$T_5 = T_4 \left\{ 1 + \frac{1}{\eta_{c,s}} \left[\left(\frac{p_5}{p_4} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \right\} \quad (3.7)$$

$$\dot{W}_{FC} = \dot{n}_4 \sum y_k \bar{h}_k(T_4) - \dot{n}_5 \sum y_k \bar{h}_k(T_5) \quad (3.8)$$

$$\dot{W}_c = \dot{W}_{AC} + \dot{W}_{FC} \quad (3.9)$$

3.3.3 Recuperador

Considerou-se o recuperador como um trocador de calor contracorrente sem perdas térmicas para o ambiente. Deste modo, segundo Incropera et al. (2011), a efetividade do recuperador é definida pela seguinte equação:

$$\epsilon = \frac{T_{c,o} - T_{c,i}}{T_{h,i} - T_{c,i}} \quad (3.10)$$

Aonde os subscritos c e h se referem aos lados frio e quente respectivamente. Por sua vez, os subscritos i e o , à entrada e à saída. Além disso, na qualidade de trocador de calor adiabático, o calor é transferido apenas entre os fluidos quente e frio. Pode-se determinar a temperatura de saída do lado quente do recuperador através do seguinte balanço energético:

$$\dot{m}_{c,i}(h_{c,o} - h_{c,i}) = \dot{m}_{h,i}(h_{h,i} - h_{h,o}) \quad (3.11)$$

As temperaturas de saída no lado frio T_3 e T_6 podem ser determinadas através das respectivas efetividades ϵ_1 e ϵ_2 conforme as equações abaixo:

$$\epsilon_1 = \frac{T_3 - T_2}{T_{10} - T_2} \quad (3.12)$$

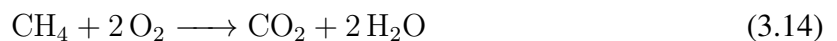
$$\epsilon_2 = \frac{T_6 - T_5}{T_{11} - T_5} \quad (3.13)$$

O balanço de energia previsto em (3.11) é aplicado aos recuperadores 1 e 2 para determinação das temperaturas de saída no lado quente T_{11} e T_{12} .

3.3.4 Combustor

No combustor, os resquícios de combustível saídos do ânodo da célula – CH_4 , H_2 assim como CO – são completamente oxidados (FERRARI et al., 2017). Considerou-se o processo de combustão como isobárico e que a entalpia dos produtos (\bar{h}_9) é igual a entalpia dos reagentes (MORAN et al., 2010).

As reações químicas principais que se processam nesta etapa são:





O oxigênio da reação provém do ar de saída do cátodo. Comumente, o ar é fornecido em excesso justamente para oxidar os produtos do ânodo e controlar a temperatura dos produtos. Neste contexto, para determinação desta, utilizou-se a plataforma *online* disponibilizada pela *Colorado State University* baseada no programa STANJAN (DANDY, 2017; REYNOLDS, 1981).

3.3.5 Turbina

A modelagem da turbina é análoga à do compressor. A partir da temperatura dos produtos da combustão e considerando a expansão dos gases até a pressão ambiente, determinou-se a temperatura de saída da turbina, T_{10} , conforme Roberts e Brouwer (2006):

$$T_{10} = T_9 \left\{ 1 + \eta_{t,s} \left[\left(\frac{p_{10}}{p_9} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \right\} \quad (3.17)$$

Na equação acima, $\eta_{t,s}$ corresponde à eficiência isentrópica da turbina. Em seguida, a potência gerada pela turbina foi calculada:

$$\dot{W}_t = \dot{n}_9 \sum y_k \bar{h}_k(T_9) - \dot{n}_{10} \sum y_k \bar{h}_k(T_{10}) \quad (3.18)$$

3.3.6 Potência líquida

A potência líquida gerada pela turbina a gás é calculada com a seguinte equação:

$$\dot{W}_{GT} = \eta_{m,t} \dot{W}_t + \frac{\dot{W}_c}{\eta_{m,c}} \quad (3.19)$$

Na equação acima, a potência requerida pelo compressor (\dot{W}_c) já possui valor negativo, de modo que a soma das duas potências darão um valor líquido. $\eta_{m,t}$ e $\eta_{m,c}$ correspondem às eficiências mecânicas da turbina e do compressor respectivamente.

3.3.7 Parâmetros da turbina a gás

Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros referentes à turbina a gás.

Tabela 2 – Parâmetros da turbina a gás

Parâmetro	Valor assumido
Eficiência isentrópica do compressor ($\eta_{c,s}$)	0,85
Eficiência mecânica do compressor ($\eta_{m,c}$)	0,995
Razão de compressão	4
Eficiência isentrópica da turbina ($\eta_{t,s}$)	0,85
Eficiência mecânica da turbina ($\eta_{m,t}$)	0,995
Efetividade dos recuperadores (ϵ_1, ϵ_2)	0,8

Fonte: Chan, Ho e Tian (2002), Malinowski e Lewandowska (2013) e Ferrari et al. (2017).

3.4 Modelagem da reforma

Para avaliação do equilíbrio químico do processo de reforma, optou-se pela utilização de uma plataforma online disponibilizada pela *Colorado State University* baseada no programa STANJAN, o qual trabalha com algoritmos de minimização da energia livre de Gibbs para determinação do equilíbrio químico.

Considerou-se a célula como um reator a pressão e temperatura constantes. Assim sendo, foram inseridas a temperatura e pressão de operação da célula e as frações molares das espécies químicas reagentes. Como resultado principal, o programa retornou as frações mássicas e molares dos produtos, que foram então exportadas para uma planilha de cálculo.

Em tal processo, quantificou-se a razão molar vapor d'água-carbono (S/C) através da relação abaixo, na qual $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$ corresponde à vazão molar de vapor d'água utilizada na reação e \dot{n}_{CH_4} , à vazão molar do metano:

$$S/C = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}}{\dot{n}_{\text{CH}_4}} \quad (3.20)$$

3.5 Modelagem da SOFC

3.5.1 Curva de Polarização

Na Figura 13, é ilustrada a relação entre a tensão e a corrente produzidas pela célula, conhecida como curva de polarização.

Observa-se que a tensão operacional da célula está sempre abaixo das tensões de circuito aberto e reversível. Tal queda de tensão, conhecida como sobrepotencial, deve-se às irreversi-

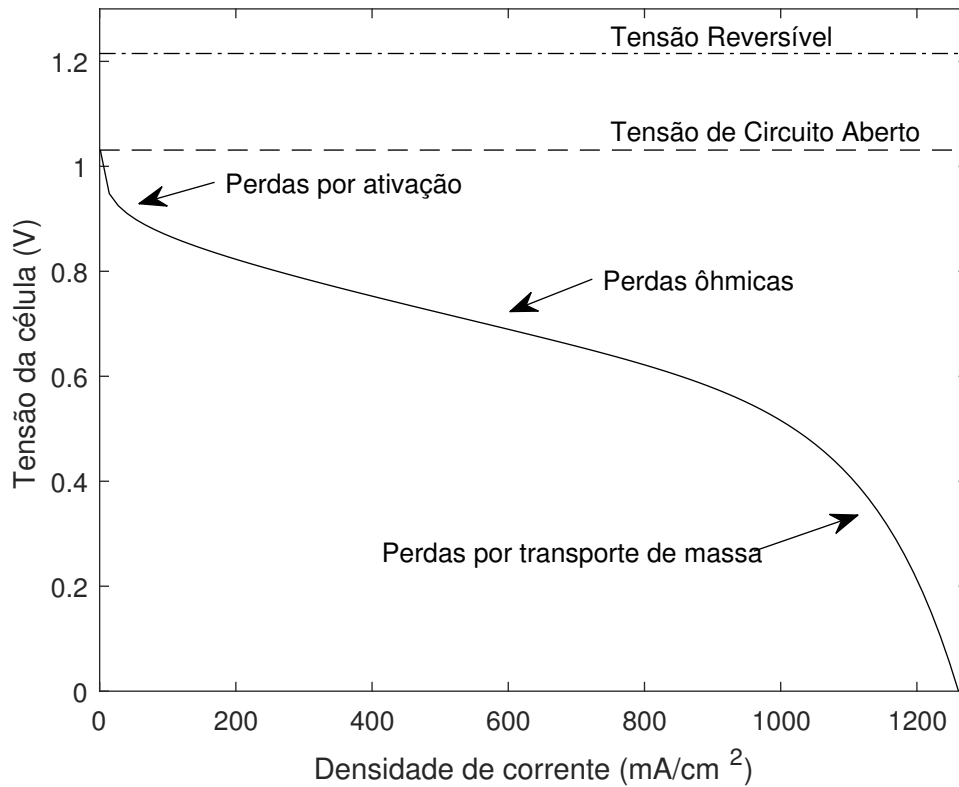


Figura 13 – Típica curva de polarização de uma célula a combustível. Fonte: o Autor

bilidades da célula (VIELSTICH et al., 2009). De forma geral, existem basicamente três tipos de sobrepotenciais: de ativação, ôhmico e de concentração, que serão tratados com maiores detalhes nas próximas subseções (SINGHAL; KENDALL, 2003).

3.5.2 Tensão de operação da célula

A tensão de operação da célula a combustível é a tensão de circuito aberto menos os sobrepotenciais ou perdas:

$$V_{cell} = E - V_{loss} \quad (3.21)$$

$$V_{loss} = V_{act} + V_{ohm} + V_{con} \quad (3.22)$$

Na equação acima, V_{act} representa o sobrepotencial de ativação, V_{ohm} o sobrepotencial ôhmico e V_{con} o sobrepotencial de concentração.

3.5.3 Tensão de Circuito Aberto

A tensão de circuito aberto de uma célula a combustível baseia-se na equação de Nernst, a qual leva em consideração fatores como temperatura e pressão de operação da célula (PIÑA, 2013):

$$E = E^\circ + \frac{\bar{R}T}{n_e F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (3.23)$$

Aonde p_{H_2} , p_{O_2} e $p_{\text{H}_2\text{O}}$ são as pressões parciais de H_2 , O_2 e H_2O em seus respectivos eletrodos. F corresponde à constante de Faraday ($96\,485 \text{ C mol}^{-1}$) e n_e é o número de elétrons que são transportados pelo eletrodo na reação eletroquímica. No caso do combustível hidrogênio, reação eletroquímica $\text{H}_2\text{--O}_2$, $n_e = 2$.

O termo E° é o potencial elétrico padrão e está intimamente relacionado à energia livre de Gibbs padrão ($\Delta \bar{g}^\circ$) da seguinte forma:

$$E^\circ = -\frac{\Delta \bar{g}^\circ}{n_e F} \quad (3.24)$$

Por sua vez, a energia livre de Gibbs é definida da seguinte maneira:

$$\Delta \bar{g} = \Delta \bar{h} - T \Delta \bar{s} \quad (3.25)$$

Considerando a reação eletroquímica, podemos utilizar as seguintes expressões para calcular a variação de entalpia de reação:

$$\Delta \bar{h} = \bar{h}_{\text{H}_2\text{O}} - \bar{h}_{\text{H}_2} - \frac{1}{2} \bar{h}_{\text{O}_2} \quad (3.26)$$

De forma similar para a entropia, temos:

$$\Delta \bar{s}^\circ = \bar{s}_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - \bar{s}_{\text{H}_2}^\circ - \frac{1}{2} \bar{s}_{\text{O}_2}^\circ \quad (3.27)$$

As equações (3.1) e (3.2) foram utilizadas para calcular as propriedades nas expressões (3.26) e (3.27).

3.5.4 Sobrepotencial de Ativação

O sobrepotencial de ativação corresponde à tensão necessária para vencer a Energia de Ativação de modo que o mecanismo de reação determinante proceda a uma taxa desejada (CHAN; KHOR; XIA, 2001). Sua modelagem se baseia na Equação de Butler-Volmer (SINGHAL;

KENDALL, 2003):

$$i = i_0 \left[\exp \left(\frac{\beta n_e F V_{act}}{RT} \right) - \exp \left(- \frac{(1 - \beta) n_e F V_{act}}{RT} \right) \right] \quad (3.28)$$

Onde i é a densidade de corrente da célula em $A m^{-2}$, i_0 corresponde à densidade de corrente de troca dada em $A m^{-2}$, β é o coeficiente de transferência de carga, número adimensional entre 0 e 1, V_{act} é o sobrepotencial de ativação em V e E_{act} é a Energia de Ativação do eletrodo.

De acordo com Akkaya (2007), as densidades de corrente de troca são calculadas através das seguintes expressões:

$$i_{0,an} = \gamma_{an} \left(\frac{p_{H_2}}{p^\circ} \right) \left(\frac{p_{H_2O}}{p^\circ} \right) \exp \left(\frac{-E_{act,an}}{\bar{R}T} \right) \quad (3.29)$$

$$i_{0,cat} = \gamma_{cat} \left(\frac{p_{O_2}}{p^\circ} \right)^m \exp \left(\frac{-E_{act,cat}}{\bar{R}T} \right) \quad (3.30)$$

Nas expressões acima, γ_{an} e γ_{cat} são constantes chamadas de coeficientes pré-exponenciais e dadas em A. e p° é a pressão da célula em bar. O expoente m é igual a 0,25.

Com $\beta = 0,5$ e através da simplificação $\sinh u = 1/2(e^u - e^{-u})$, pode-se explicitar a Equação (3.28), obtendo-se as relações abaixo (PRAMUANJAROENKIJ; KAKAÇ; ZHOU, 2008):

$$V_{act,an} = \frac{2RT}{n_e F} \sinh^{-1} \left(\frac{i}{2i_{0,an}} \right) \quad (3.31)$$

$$V_{act,cat} = \frac{2RT}{n_e F} \sinh^{-1} \left(\frac{i}{2i_{0,cat}} \right) \quad (3.32)$$

Deste modo, os sobrepotenciais de ativação para cada eletrodo são calculados conforme (3.31) e (3.32). A soma de ambos representa a sobrepotencial por ativação da célula, assim:

$$V_{act} = V_{act,cat} + V_{act,an} \quad (3.33)$$

A Tabela 3 dá os valores utilizados para o cálculo da polarização por ativação. Tais valores são sugeridos por Akkaya (2007).

Tabela 3 – Parâmetros para polarização por ativação

Parâmetro	Valor assumido
$E_{act,cat}$ [kJ kmol ⁻¹ K ⁻¹]	130000
$E_{act,an}$ [kJ kmol ⁻¹ K ⁻¹]	120000
γ_{an} [A m ⁻²]	7×10^9
γ_{cat} [A m ⁻²]	7×10^9

Fonte: Akkaya (2007).

3.5.5 Sobrepotencial Ôhmico

Relaciona-se às perdas ôhmicas devidas à resistência elétrica ao fluxo de íons e elétrons e é modelada pela lei de Ohm de modo que a resistência da célula é calculada como a soma das resistências dos elementos constituintes da célula: eletrodos, eletrólito e interconector (AKKAYA, 2007; CHAN; KHOR; XIA, 2001).

$$V_{ohm} = i \sum_k R_{ohm,k} \quad (3.34)$$

$$R_{ohm,k} = \rho_k \delta_k \quad (3.35)$$

$$\rho_k = a_k \exp\left(\frac{b_k}{T}\right) \quad (3.36)$$

Nas equações (3.35) e (3.36), δ_k e ρ_k se referem à espessura e à resistividade do respectivo elemento. Esta última é dependente da temperatura e possui coeficientes a_k e b_k dados por Campanari e Iora (2004) e Akkaya (2007). Os parâmetros utilizados neste trabalho para o cálculo do sobrepotencial ôhmico estão contidos na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros para polarização ôhmica

Componente	a_k [Ω m]	b_k [K]	δ_k [m]
Cátodo	0,0000811	600	0,0022
Ânodo	0,0000298	-1392	0,0001
Eletrólito	0,0000294	10350	0,00004
Interconector	0,0012	4690	0,000085

Fonte: Akkaya (2007).

3.5.6 Sobrepotencial de Concentração

As perdas por concentração, ou perdas por transporte de massa, estão relacionadas à diferença na concentração, expressa em termos de pressão parcial, entre a superfície eletrodo-eletrólito e a corrente dos gases (CHAN; KHOR; XIA, 2001). Larminie e Dicks (2003) as definem, de forma simplificada, através da seguinte equação:

$$V_{con} = -\frac{\bar{R}T}{2F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (3.37)$$

Em (3.37), i_L corresponde à densidade de corrente limitante, que, neste trabalho, foi considerada constante e igual a 4000 A m^{-2} (ROBERTS; BROUWER, 2006). Contudo, em modelos mais aprofundados, a densidade de corrente limitante leva em consideração os efeitos da difusão de massa nos eletrodos, a qual se relaciona intimamente com a pressão, a temperatura de operação e parâmetros construtivos da SOFC (CHAN; KHOR; XIA, 2001; SINGHAL; KENDALL, 2003; PRAMUANJAROENKIJ; KAKAÇ; ZHOU, 2008).

3.5.7 Balanço molar

Com base na reação eletroquímica da célula, descrita abaixo, pode-se calcular a vazão molar de O_2 consumida (\dot{n}_{O_2}) e a vazão molar de H_2O produzida ($\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$):



$$\dot{n}_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} \dot{n}_{\text{H}_2} \quad (3.39)$$

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = \dot{n}_{\text{H}_2} \quad (3.40)$$

Nas equações acima, \dot{n}_{H_2} é a vazão consumida de hidrogênio na reação (3.38). Na prática, nem todo o hidrogênio fornecido é utilizado, de modo que um Fator de Utilização de Hidrogênio (U_f) é considerado. Similarmente, o oxigênio deve ser fornecido em excesso para oxidação dos produtos do ânodo no combustor. Desta forma, considera-se um Fator de Utilização de Ar (U_a). Consequentemente, a vazão molar de ar requerida ($\dot{n}_{ar, fornecido}$) pode também ser determinada, conforme equações abaixo:

$$U_f = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2}}{\dot{n}_{\text{H}_2, fornecido}} \quad (3.41)$$

$$U_a = \frac{\dot{n}_{O_2}}{\dot{n}_{O_2, fornecido}} \quad (3.42)$$

$$\dot{n}_{ar, fornecido} = \frac{\dot{n}_{O_2, fornecido}}{0,21} \quad (3.43)$$

Com base nos resultados obtidos no equilíbrio químico da reforma a vapor do metano, estabeleceu-se a razão entre o número de mols de H_2 obtidos para cada mol de CH_4 consumido em tal reação. Esta razão, simbolizada por $K_{H_2-CH_4,eq}$, possibilitou a determinação de forma direta da vazão molar de combustível (\dot{n}_6) conforme equação abaixo:

$$\dot{n}_6 = \frac{\dot{n}_{H_2, fornecido}}{K_{H_2-CH_4,eq}} \quad (3.44)$$

3.5.8 Cálculos de performance da SOFC

3.5.8.1 Trabalho reversível

De acordo com Piña (2013), o máximo trabalho que a célula pode produzir, conhecido também como trabalho reversível é dado por:

$$W_{rev} = -\Delta G \quad (3.45)$$

3.5.8.2 Eficiência

A partir da Equação (3.45), pode-se determinar a máxima eficiência da célula, conhecida também como eficiência termodinâmica (MATELLI; BAZZO, 2005):

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (3.46)$$

Em condições reais de operação, entretanto, devido às irreversibilidades, a eficiência está abaixo do valor dado pela Equação (3.46). Kordesch e Simader (1996) a quantificam através da eficiência eletroquímica:

$$\eta_{elq} = \frac{V_{cell}}{E} = \frac{\dot{W}_{SOFC}}{\dot{W}_{rev}} \quad (3.47)$$

Por sua vez, a eficiência prática consiste na potência elétrica extraída da célula em operação pela entalpia da reação eletroquímica conforme Equação (3.26). Além disso, pode ser calculada através do produto das eficiências termodinâmica e eletroquímica (MATELLI; BAZZO,

2005; KORDESCH; SIMADER, 1996):

$$\eta_{prt} = \frac{\dot{W}_{SOFC}}{\Delta H} = \eta_{th}\eta_{elq} \quad (3.48)$$

3.5.8.3 Potência elétrica

Considerando a eficiência prática da célula, a partir de (3.48), pode-se chegar à seguinte expressão:

$$\dot{W}_{SOFC,cc} = \eta_{prt} (\dot{n}_{H_2} \Delta \bar{h}) \quad (3.49)$$

A expressão acima indica a potência elétrica em corrente contínua, a qual precisa ser convertida via inversor em potência em corrente alternada. Considerando a eficiência do inversor igual a 96,5% (CHAN; HO; TIAN, 2002), a potência CA corresponde a

$$\dot{W}_{SOFC,ca} = \eta_{inv} \dot{W}_{SOFC,cc} \quad (3.50)$$

3.5.8.4 Calor

O calor dissipado pela célula devido tanto à reação exotérmica quanto às irreversibilidades é dado por Haseli, Dincer e Naterer (2008) e Akkaya (2007) da seguinte forma:

$$\dot{Q}_{SOFC} = 2\dot{n}_{H_2} F V_{loss} + T \Delta S \quad (3.51)$$

3.5.9 Parâmetros operacionais da SOFC

Os dados constantes na Tabela 5 indicam os valores utilizados na simulação da célula a combustível.

Tabela 5 – Parâmetros utilizados na simulação da SOFC

Parâmetro	Valor assumido
i [A m ⁻²]	3000
U_f	0,85
U_a	0,26

Fonte: o Autor.

3.6 Ciclo SOFC-GT

3.6.1 Eficiência elétrica do Ciclo

De acordo com Matelli e Bazzo (2005), a eficiência do ciclo SOFC-GT consiste na soma da potências elétricas geradas pela energia associada ao combustível utilizado:

$$\eta_{ciclo} = \frac{\dot{W}_{GT} + \dot{W}_{SOFC,ca}}{\dot{m}_6 PCI} \quad (3.52)$$

A vazão mássica do combustível (\dot{m}_6) é obtida a partir da Equação (3.44) e o Poder Calorífico Inferior do gás natural, PCI, é considerado neste estudo igual a 49 653 kJ kg⁻¹ (MALINOWSKI; LEWANDOWSKA, 2013).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a simulação deste sistema, empregaram-se os *softwares* MATLAB e STANJAN *Chemical Equilibrium Solver*, usado para simular os processos de reforma e combustão. O modelo da turbina a gás não contempla a análise fora do ponto de projeto (*off-design performance analysis*), de modo que parâmetros como vazão mássica de ar, razão de compressão, eficiências isentrópicas e efetividades foram considerados constantes.

A resolução das equações apresentadas na Seção 3 foi feita de forma modular e sequencial conforme Figura 14. Em primeiro lugar, simularam-se os processos de reforma e combustão de acordo com o descrito nas seções 3.3.4 e 3.4. Os dados resultantes, tratados em planilhas, foram exportados para o MATLAB, onde as temperaturas, pressões e vazões molares e mássicas para cada nó do sistema foram determinadas. Por fim, os cálculos relativos à potência, calor e eficiência dos diversos componentes da planta foram feitos.

4.1 Reforma a Vapor do Metano

Por ser vital para a determinação do comportamento da célula e dos componentes subsequentes, por influenciar diretamente na concentração das diversas espécies químicas, iniciou-se a simulação pelo processo de reforma.

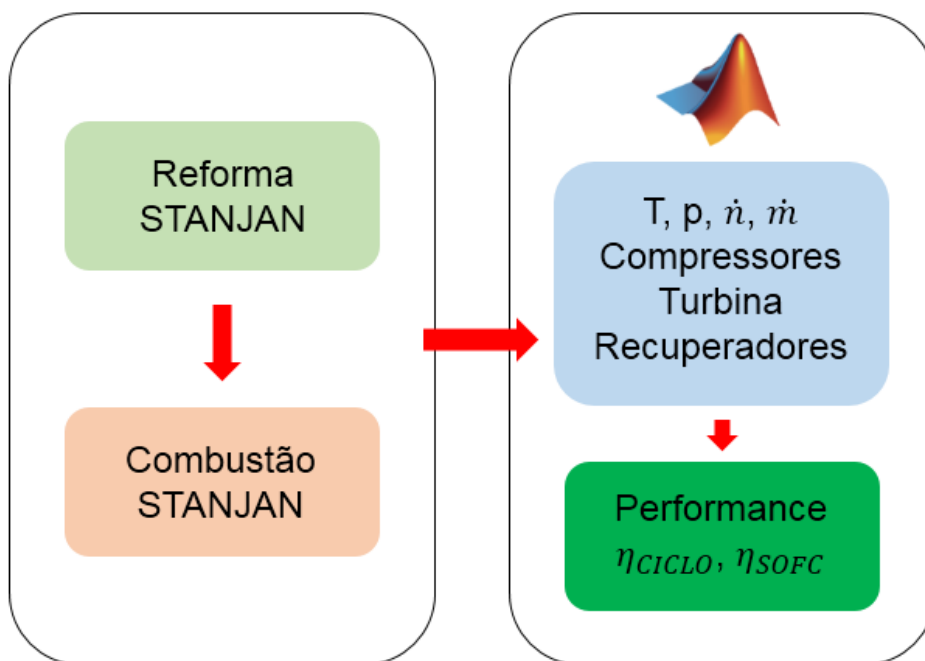


Figura 14 – Estrutura da simulação

4.1.1 Concentrações após Reforma a Vapor do Metano

A fim de compreender o processo químico de Reforma a Vapor de CH_4 , foram simulados ao todo três cenários desta reação à pressão e temperatura da SOFC. A diferença entre estes consistiu na razão molar vapor d'água-carbono (*Steam-to-carbon ratio* – S/C) relativa à reação (2.3). Para cada valor da razão S/C, que variou de 2 a 4, observou-se o comportamento da fração molar das espécies químicas nos produtos desta reação com relação à temperatura, cujo intervalo considerado foi de 973 a 1473 K. Os resultados de tal investigação estão ilustrados nas Figuras 15 a 17.

No primeiro caso, com S/C igual a 2, Figura 15, observou-se uma excelente produção de H_2 , com ponto máximo em 1173 K no valor de 62,98% e mantendo-se praticamente constante em altas temperaturas. A concentração de metano apresenta comportamento inversamente proporcional à temperatura, sendo quase totalmente consumida a 1473 K. Da mesma forma, redução similar na concentração é obtida para CO_2 e H_2O .

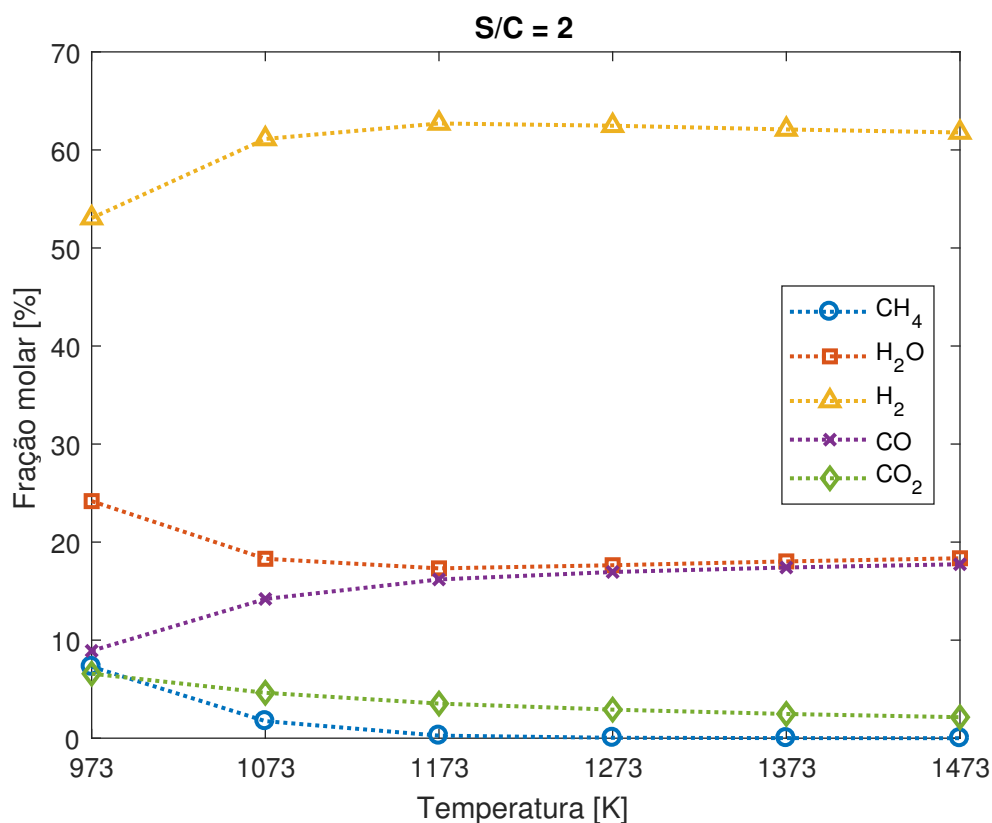


Figura 15 – Resultados da reforma a vapor com S/C = 2.

Para o monóxido de carbono, entretanto, observa-se o aumento na concentração – atingindo o valor máximo de 17,90% em 1473 K. Isso se deve à natureza exotérmica da reação de *shift*, de acordo com a Eq. (2.2), que é favorecida no sentido dos reagentes conforme a temperatura cresce.

Com o aumento da quantidade de vapor d'água, S/C igual a 3, mostrado na Figura 16, há o acréscimo da concentração de água nos produtos – de 23,90% a 32,09%. Não obstante, a concentração máxima de H₂ diminuiu para 54,71% em 1173 K. Observou-se maior consumo de CH₄ e CO, que apresentou maior valor de concentração (13,84%) em 1473 K. Por outro lado, percebe-se um tímido aumento na concentração de CO₂.

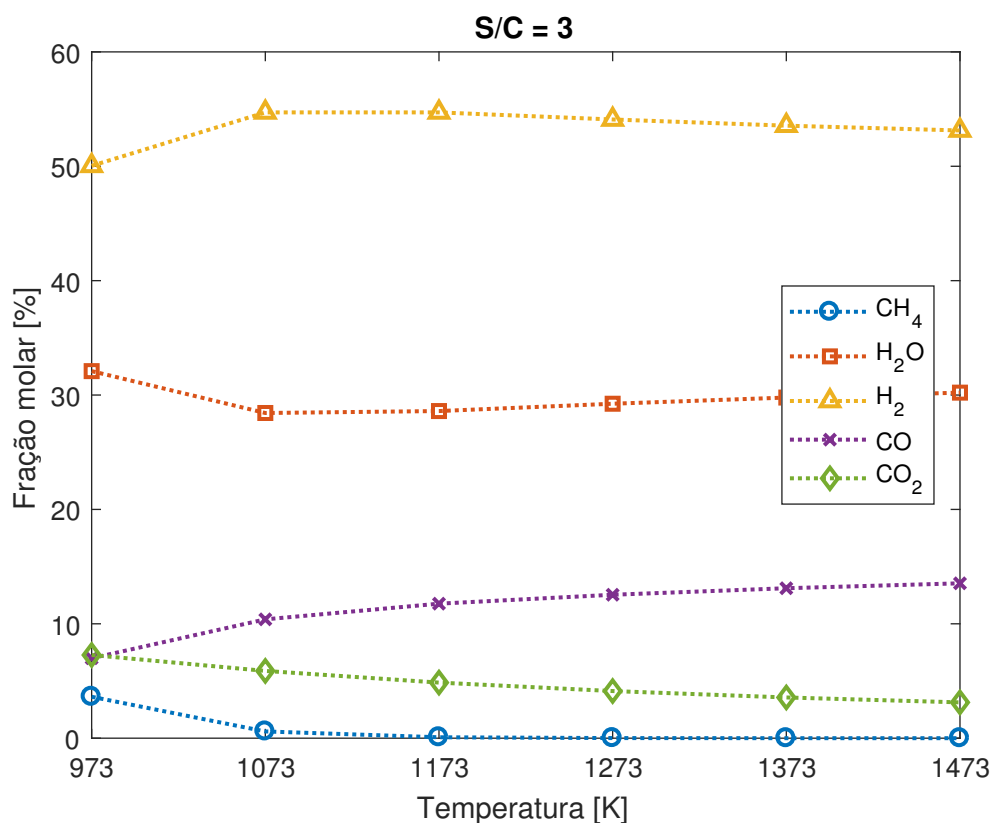


Figura 16 – Resultados da reforma a vapor com S/C = 3.

Com novo aumento na razão molar, reforçou-se a tendência observada nos gráficos anteriores. A Figura 17 revela que a concentração de H_2 continuou a decrescer – atingindo o valor máximo de 48,73% a 1073 K. O vapor d'água aproximou-se bastante das concentrações de hidrogênio – 39,21% a 1473 K. O decréscimo em CH_4 e CO atinge seus menores valores – 10,64% para o máximo valor de monóxido de carbono a 1473 K. Comportamento oposto tem o CO_2 , apresentando seus maiores valores nesta série.

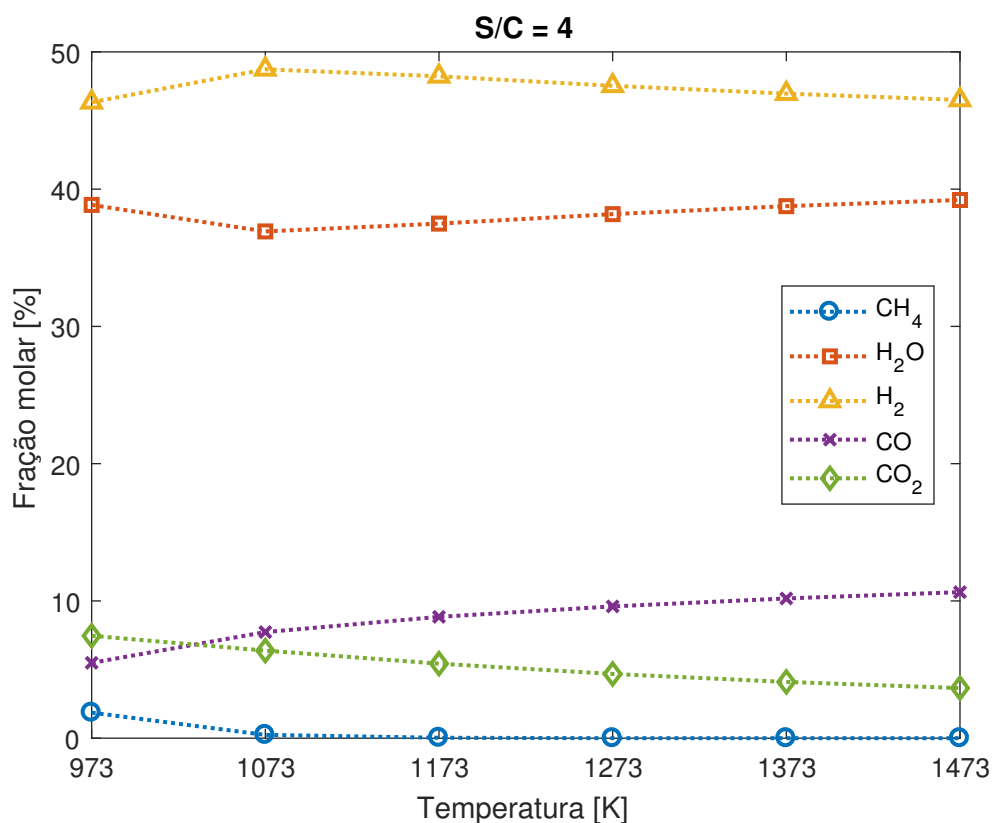


Figura 17 – Resultados da reforma a vapor com S/C = 4.

Em suma, o aumento da razão molar vapor d'água-carbono promoveu maior concentração de vapor d'água nos produtos com a respectiva redução na concentração do hidrogênio – principal vetor energético da reação –, o que não implica necessariamente em uma menor produção em termos mássicos de H₂. Concomitantemente, observa-se a redução na concentração de monóxido de carbono, produto geralmente indesejado em tais processos. Embora, aparentemente prejudicial à formação de combustível, tal medida se faz necessária de modo a evitar a deposição de carbono no leito catalítico aonde ocorrem as reações de reforma. No Anexo A, a influência da temperatura e da razão S/C é ilustrada com maiores detalhes para todas as espécies químicas envolvidas na reforma a vapor do metano.

4.1.2 Produção de Hidrogênio

A fim de aprofundar a investigação com relação à produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor, com base nos resultados em base molar e mássica fornecidos pela plataforma STANJAN, buscou-se estabelecer uma relação entre a quantidade de H₂ produzido com a quantidade de combustível fornecido (CH₄) para diferentes temperaturas e razões S/C. Estes resul-

tados estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6 – Relações entre a produção de hidrogênio e o consumo de metano – base molar

T [K]	S/C = 2	S/C = 3	S/C = 4
973	2,326	2,818	3,148
1073	2,978	3,266	3,418
1173	3,153	3,299	3,396
1273	3,156	3,266	3,349
1373	3,140	3,235	3,309
1473	3,125	3,209	3,277

Observa-se que o aumento da razão S/C é favorável à produção de hidrogênio, i.e., quanto maior a proporção de vapor d'água para metano, maior a produção de hidrogênio ao final da reforma. Além disso, observa-se que o aumento da temperatura promove a produção de H₂ assim como a sua estabilização a partir de certas temperaturas – o que está em consonância com as Figuras 15 a 17.

Embora pareça contraditório com os resultados da subseção anterior, o aumento na produção de H₂ é perfeitamente compreensível, visto que a massa dos reagentes aumenta devido ao maior ingresso de água no sistema ao passo que a massa de metano permanece constante. Como consequência, ao final, aumenta-se a quantidade produzida de H₂ com relação à quantidade suprida de CH₄.

Em suma, observou-se que, no intervalo considerado, a máxima produção de hidrogênio ocorreu em S/C igual a 4 e temperatura de 1073 K e, na temperatura de operação da célula, 1173K, o ponto ótimo ocorre também em S/C igual a 4, resultando em 3,396 mols de H₂ por mol de CH₄.

4.1.3 Recirculação de água

Outro fator interessante que foi investigado está relacionado à recirculação anódica do vapor d'água. O objetivo foi atestar se a célula é autossustentável com respeito à produção de vapor d'água para reforma.

Deste modo, somou-se a produção de vapor d'água relativa à reação eletroquímica da célula com o vapor d'água restante da reação de reforma, o que corresponde à quantidade de vapor d'água ao final do ânodo da SOFC. Tais resultados foram comparados com a água requerida para processar a reação de reforma. Esta relação, expressa na forma de razão, foi denominada

Excesso de H_2O e está ilustrada como porcentagem na Figura 18 para diversas razões S/C.

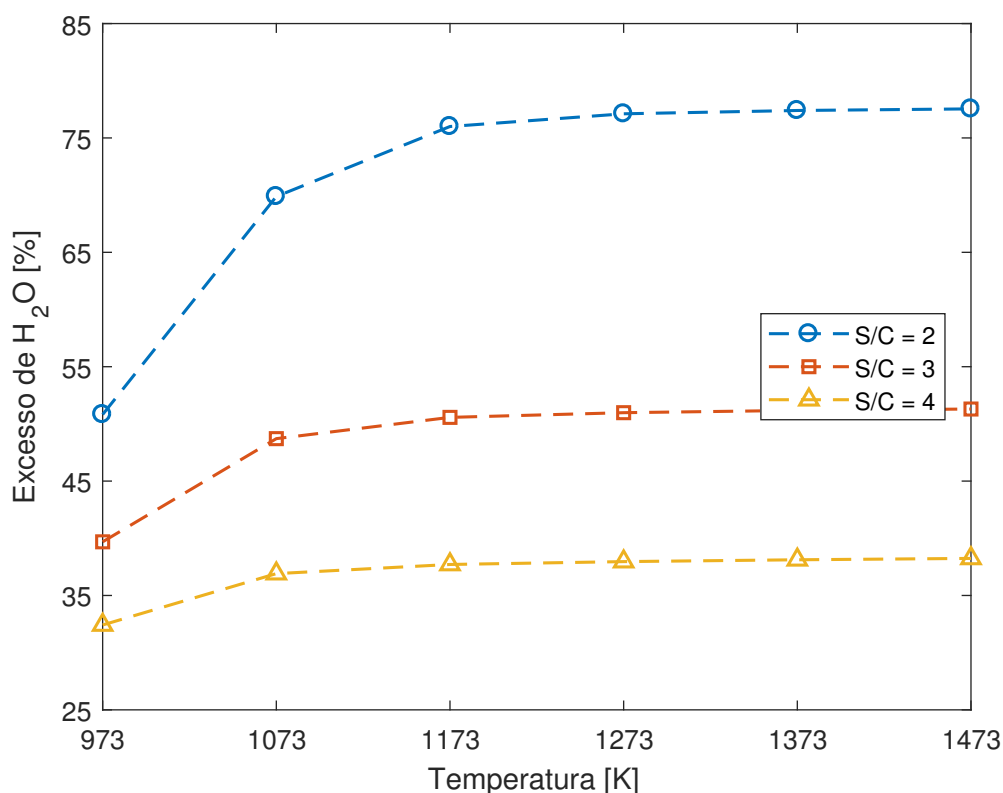


Figura 18 – Porcentagem de vapor d'água em excesso no final do ânodo.

A partir da observação da Figura 18, nota-se que a temperatura favorece a produção de água. Isso ocorre pois o aumento da temperatura incorre no aumento da produção de hidrogênio na reação de reforma e, conseqüentemente, na maior produção de vapor d'água pela reação eletroquímica.

Por outro lado, embora também contribua para a produção de H_2O (conforme Tabela 6), o aumento da razão S/C afeta negativamente o excesso de vapor d'água, haja vista a maior vazão da água requerida para processar reação de reforma.

De todo modo, em regime permanente, mesmo no pior caso ($S/C = 4$ e $973K$), a célula possui provimento de vapor d'água em excesso igual a 32,42%, suficiente para manter a reação de reforma. Naturalmente, na partida do sistema, há a necessidade de suprir o vapor a partir de fontes externas. Entretanto, uma vez iniciado o processo, este pode se manter por conta própria.

4.2 SOFC

4.2.1 Sobrepotencial de Ativação

Analisou-se o sobrepotencial de ativação para diferentes temperaturas e densidades de corrente. Na modelagem, os valores utilizados de energia de ativação e densidade de corrente estão iguais aos das Tabelas 3 e 5. Pode-se observar que o sobrepotencial por ativação cresce com o aumento da densidade de corrente ao passo que decresce notavelmente com o aumento da temperatura da célula.

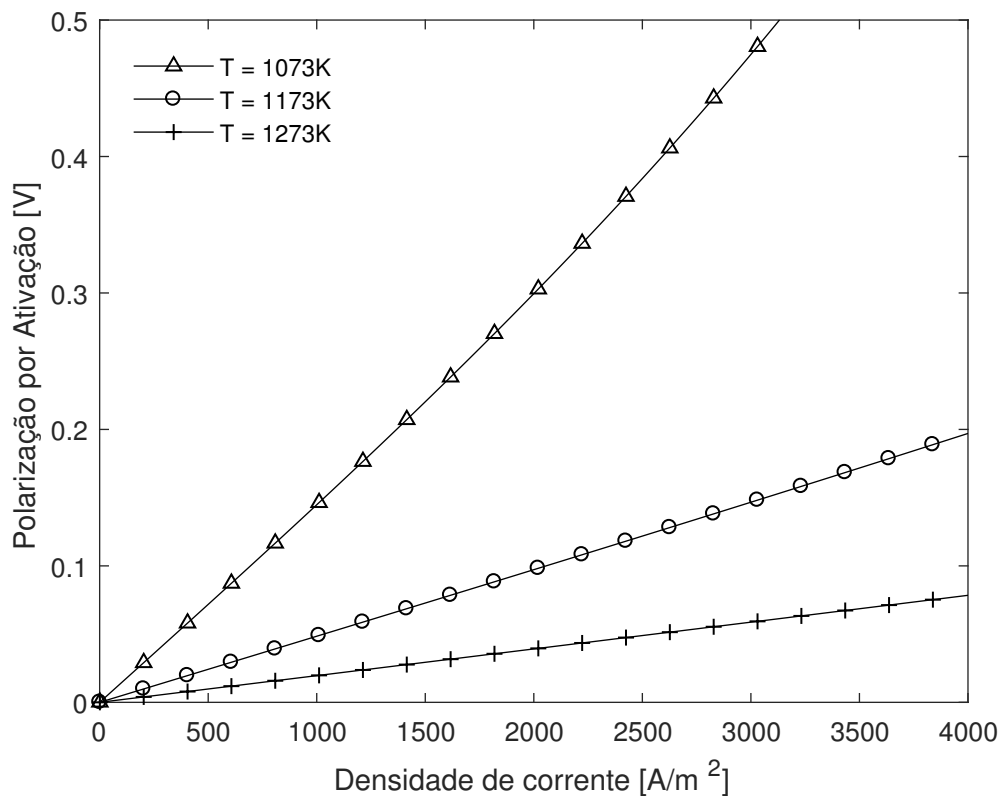


Figura 19 – Polarização por ativação vs. densidade de corrente em diferentes temperaturas

4.2.2 Sobrepotencial Ôhmico

Os efeitos da temperatura da célula e da espessura do eletrólito no sobrepotencial ôhmico podem ser observados na Figura 20. O sobrepotencial diminui notavelmente com o aumento da temperatura, graças ao declínio da resistividade dos materiais constituintes em tais condições. Observou-se também que quanto menor a espessura do eletrólito, menor o sobrepotencial haja vista a menor densidade de corrente que perpassa a célula.

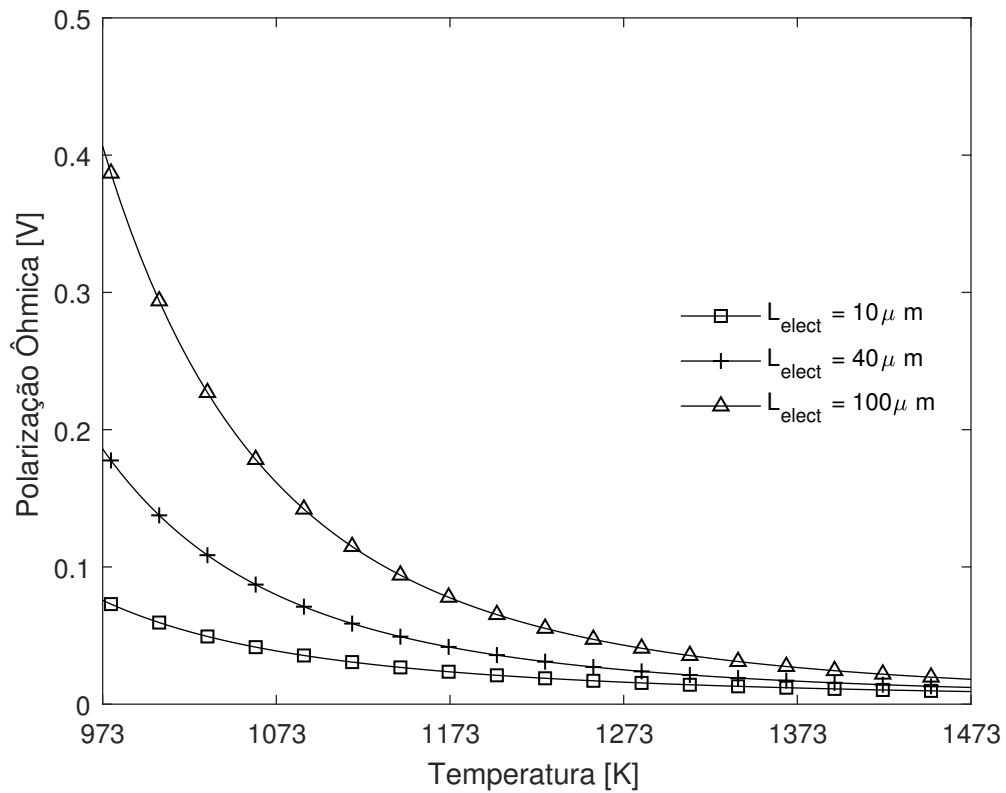


Figura 20 – Polarização ôhmica para diferentes temperaturas e espessuras do eletrólito

4.2.3 Sobrepotencial de Concentração

Embora, em modelagens mais complexas, a densidade de corrente limitante varie conforme a temperatura e pressão da célula (CHAN; KHOR; XIA, 2001; PRAMUANJAROENKIJ; KAKAÇ; ZHOU, 2008), optou-se, nesta simulação, por um modelo simplificado no qual i_L é igual a 4000 A m^{-2} (ROBERTS; BROUWER, 2006).

Na Figura 21, percebe-se o aumento drástico na polarização quando a densidade de corrente aproxima-se do limite. Outrossim, o sobrepotencial cresce com o aumento da temperatura.

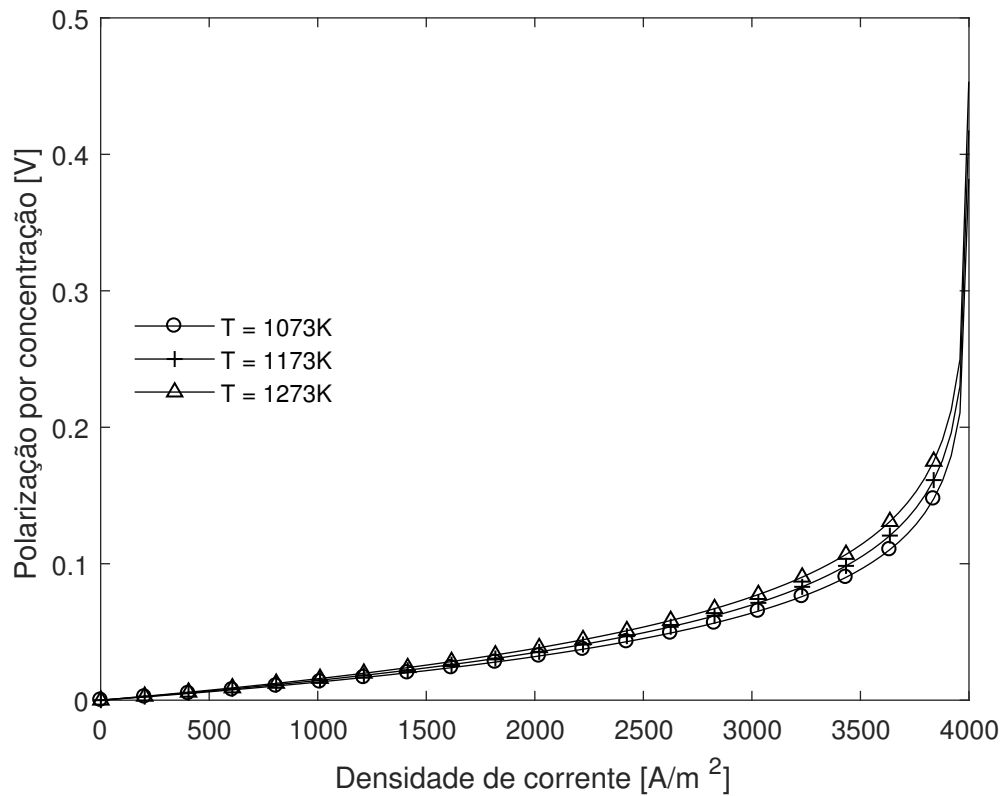


Figura 21 – Polarização por concentração vs. densidade de corrente em diferentes temperaturas

4.2.3.1 Contribuições de cada sobrepotencial

As contribuições de cada sobrepotencial com relação à densidade de corrente podem ser vistas na Figura 22. Na maior parte do intervalo, o sobrepotencial de ativação é superior às demais perdas. Próximo à densidade de corrente limite, o sobrepotencial de concentração aumenta bruscamente, sobrepondo-se aos demais. Embora coincidente com o sobrepotencial de concentração no início, o sobrepotencial ôhmico é o que, no geral, apresenta menor contribuição para as perdas.

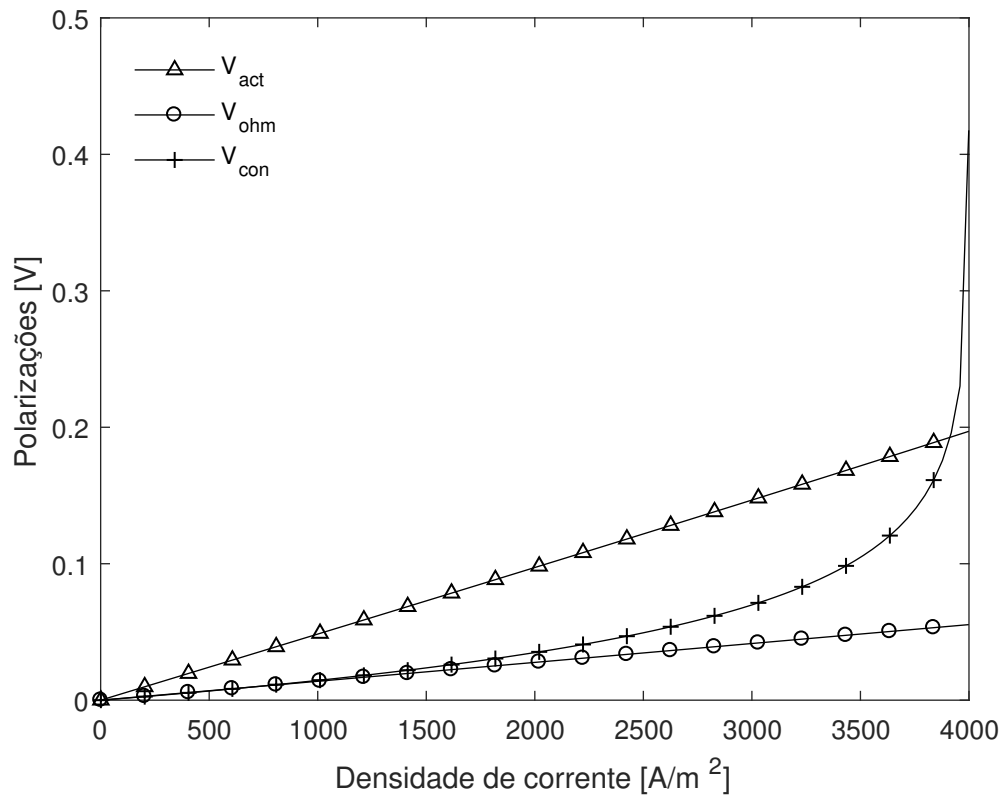


Figura 22 – Polarizações em diferentes densidades de corrente

4.2.4 Tensão e Potência

A Figura 23 ilustra o comportamento da tensão da célula. Inicialmente, com $i = 0$, a tensão é igual a 0,9298 V – a tensão de circuito aberto E . Conforme a corrente é extraída da célula, os efeitos do sobrepotencial ôhmico reduzem a tensão da mesma até aproximar-se da densidade de corrente limite, quando os efeitos do transporte de massa se sobrepujam às demais polarizações e dirigem a tensão drasticamente a zero.

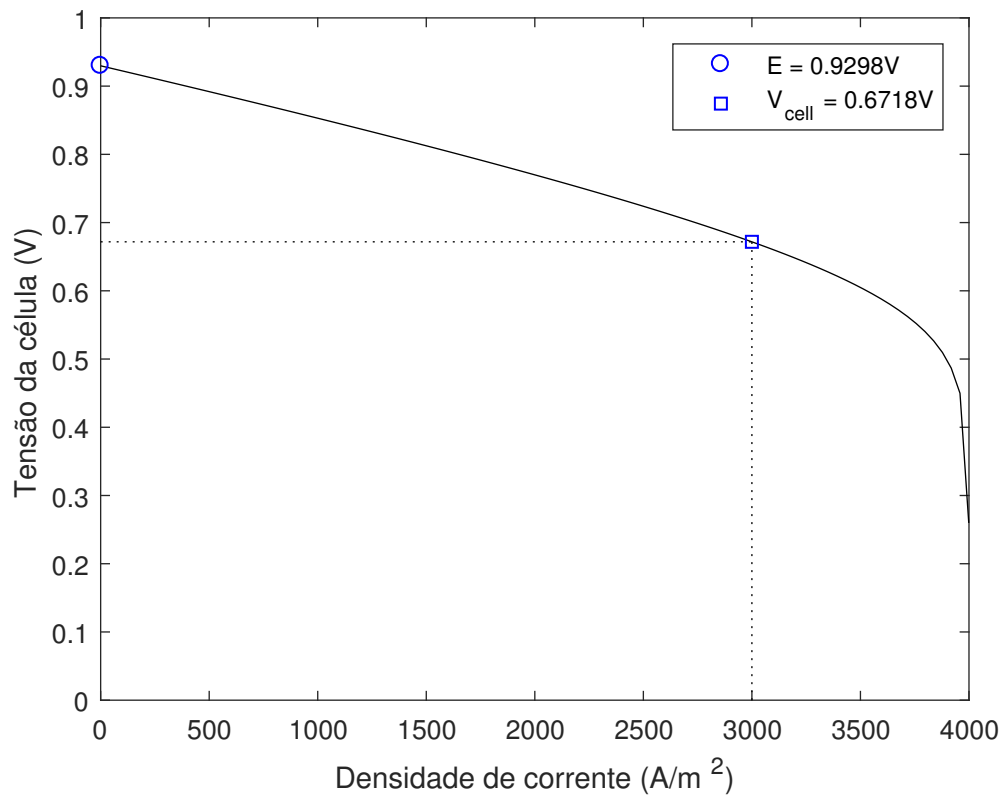


Figura 23 – Tensão vs. Densidade de corrente

No ponto de operação considerado, i.e. $i = 3000 \text{ A m}^{-2}$, a tensão de operação da célula (V_{cell}) é 0,6718 V.

4.3 Ciclo SOFC-GT

Na simulação do ciclo híbrido, em especial no âmbito da SOFC e do combustor, é essencial o conhecimento das concentrações molares e mássicas das espécies envolvidas. Na Tabela 7, as frações molares na saída do ânodo à temperatura de célula igual a 1173 K para diferentes razões molares S/C estão ilustradas. É crucial salientar que em tais valores já foi descontada a quantidade de vapor d'água recirculada.

Tabela 7 – Frações molares na saída do ânodo – com recirculação anódica

S/C	T [K]	y_{CH_4}	$y_{\text{H}_2\text{O}}$	y_{H_2}	y_{CO}	y_{CO_2}
2	1173	0,45%	50,81%	15,81%	27,17%	5,76%
3	1173	0,15%	50,39%	16,44%	23,37%	9,65%
4	1173	0,07%	50,00%	16,89%	20,48%	12,57%

É perceptível que a concentração de água diminui com o aumento da razão S/C – em consonância com o observado na Figura 18. Isso favorece o aumento na concentração de H_2 bem como o consumo de CO e CH_4 .

Para o fator de utilização de ar empregado, conforme Tabela 5, a concentração de N_2 e O_2 pouco variou com a razão S/C e atingiu valores de 83,56% e 16,44% respectivamente a 1173 K para S/C igual a 4.

A seguir, para a combustão, os fluxos do ânodo e do cátodo são misturados e reagem oxidando completamente as espécies CH_4 , H_2 e CO. A Tabela 8 mostra as frações molares dos produtos da combustão juntamente com sua temperatura de saída para as três razões S/C consideradas no estudo.

Tabela 8 – Produtos da combustão

S/C	T [K]	y_{N_2}	y_{O_2}	y_{CH_4}	y_{H_2O}	y_{H_2}	y_{CO}	y_{CO_2}
2	1490	76,46%	13,92%	0,00%	6,44%	0,00%	0,00%	3,18%
3	1461	76,46%	13,92%	0,00%	6,44%	0,00%	0,00%	3,18%
4	1443	76,45%	13,89%	0,00%	6,46%	0,00%	0,00%	3,20%

O aumento do S/C reduz a temperatura dos produtos de combustão, pois a massa de vapor d'água que entra no combustor é maior e auxilia no resfriamento deste, sendo benéfico, em termos operacionais, para a turbina.

Os resultados finais obtidos nesta simulação, para $\dot{m}_3 = 1,368 \text{ kg s}^{-1}$ e $\dot{m}_6 = 0,0285 \text{ kg s}^{-1}$ (170 kmol h^{-1} e $6,43 \text{ kmol h}^{-1}$ respectivamente) e S/C igual a 4, estão dispostos na Tabela 9. Maiores detalhes podem ser observados no Anexo B.

Tabela 9 – Resultados da simulação de performance

Potência SOFC-GT	974,43 kW
Potência Turbina a gás [\dot{W}_t]	329,37 kW
Potência SOFC [$\dot{W}_{SOFC,ca}$]	641,72 kW
Calor produzido pela SOFC	600,7 kW
Eficiência Elétrica [η_{ciclo}]	68,67 %
Eficiência SOFC [η_{prt}]	52,09 %

Os valores encontrados para as eficiências da SOFC e do ciclo estão coerentes com a literatura. Isso pode ser verificado com detalhe no trabalho de Haseli, Dincer e Naterer (2008), que traz um compêndio de eficiências obtidas em diversos artigos científicos referentes ao ciclo

SOFC-GT. Observa-se com nitidez que o resultado aqui obtido encaixa-se perfeitamente no intervalo de eficiências de tal compêndio (56,10–75,98%).

Comparando com os artigos mostrados na seção 2.4, este trabalho se aproxima dos resultados de Calise, Palombo e Vanoli (2006), apresentando uma eficiência de primeira lei 3,27% maior. Quando comparado a Chan, Ho e Tian (2002), uma diferença de 6,67% é observada. Por fim, com relação a Massardo e Lubelli (1998), nota-se que, no tocante aos sistemas pressurizados, estes trazem valores de eficiência 5–7% superiores ao valor obtido neste trabalho, que se aproxima curiosamente às eficiências de sistemas SOFC-GT atmosféricos do referido artigo. Tais divergências se devem principalmente à diferença nas configurações e parâmetros operacionais dos ciclos mencionados assim como ao modelo utilizado em alguns volumes de controle dos sistemas.

A fim de ter uma noção dos aspectos construtivos dos resultados constantes na Tabela 9, estes foram comparados com o sistema da Siemens-Westinghouse. Deste modo, para atingir a potência $\dot{W}_{SOFC,cc}$, necessita-se de um *stack* de 3977 células agrupadas em 166 *bundles* de 3 células em paralelo e 8 células em série (24 células por *bundle*). Este arranjo é aproximadamente 3,5 vezes maior que o sistema Siemens-Westinghouse original.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, a modelagem e a simulação de um sistema híbrido SOFC-GT foi realizada. Embora possua simplificações, o modelo é capaz de prover resultados bastante satisfatórios: eficiência do ciclo híbrido igual a 68,67% e eficiência da SOFC igual a 52,09% para S/C e temperatura de célula iguais a 4 e 1173 K respectivamente. Tais valores estão em concordância com os encontrados na literatura.

Além disso, atenção especial foi dada ao processo de reforma a vapor do metano na célula. Neste, diversas razões molares S/C foram avaliadas com a temperatura a fim de otimizar a produção de hidrogênio na célula. Em termos de frações molares, o crescimento da razão S/C favorece a concentração de vapor d'água em detrimento da concentração de hidrogênio. Os efeitos de tal aumento entretanto ainda se mostram positivos, haja vista o maior consumo observado de metano e de monóxido de carbono. Ademais, é fato conhecido que o aumento da razão S/C inibe a deposição de carbono no leito catalítico da reação. Embora a fração molar de hidrogênio diminua, observou-se que a relação entre o número de mols de H_2 e o número de mols alimentados de CH_4 aumenta com altos valores de S/C, proporcionando maior geração de potência pela SOFC.

Conjuntamente, a recirculação do vapor d'água da SOFC para reação de reforma foi

investigada, confirmando a capacidade desta de prover por si própria tal insumo. Observou-se que quanto maior a relação molar vapor d'água-carbono do combustível, menor a quantidade de vapor d'água em excesso que segue na reação. Isso se deve eminentemente à maior exigência de água para o processamento da reação de reforma a vapor do metano.

Com relação ao modelo da célula, buscou-se uma descrição detalhada das perdas da mesma – em especial, dos sobrepotenciais de ativação e ôhmico. Com respeito à densidade de corrente, notou-se que na maior parte do intervalo as perdas por ativação foram superiores às demais exceto na região da densidade de corrente limite, na qual o sobrepotencial por concentração apresentou vertiginoso crescimento. Em todo intervalo, a polarização ôhmica esteve abaixo das polarizações por ativação e concentração, aproximando-se a esta em baixas densidades de corrente.

Em suma, trabalhos futuros devem se concentrar em pontos como: a melhoria nos modelos da turbina e do compressor, de modo a abarcar os respectivos mapas de performance, e o refinamento no modelo da célula, principalmente no tocante às perdas por concentração. De tal forma que as referidas melhorias poderão então ser utilizadas em uma posterior análise exérgica e termoeconômica da planta, colocando, assim, o estudo no estado da arte das pesquisas e servindo de base para futuros trabalhos experimentais.

MODELING AND SIMULATION OF A SOFC-GT HYBRID SYSTEM

ABSTRACT

Solid oxide fuel cells–gas turbine hybrid systems (SOFC-GT) emerge as promising candidates for power generation in the near future mostly due to its high efficiencies. In this work, this system is mathematically modeled and simulated. It is composed by two compressors (air and fuel), two recuperators, one internal reforming solid oxide fuel cell with anode recirculation arrangement, one combustor, one turbine and one generator. Steam-to-carbon ratio influence is explored with great detail. Although a decrease in H_2 concentration is observed as the SC ratio grows, it was shown in fact an increase in H_2 production, reaching an optimum value at 1073K and $S/C=4$. Steam recirculation is also investigated in the simulation, and in the worst case scenario, 973K and $S/C=4$, there is still a steam surplus of 32,42% at the anode outlet. Furthermore, SOFC overpotentials are also analyzed. It is found that activation losses are larger in all operational range except near limiting current density, where concentration losses exceed all the others. Results show system's high performance, electrical and cell efficiency over 60% and 50% respectively, and provide an initial model for further studies.

Keywords: Fuel cells, Gas turbines, SOFC-GT, Steam reforming

REFERÊNCIAS

ACEVEDO, L. E. G. *Simulação e análise de um reator de reforma de metano para a produção de hidrogênio*. 183 p. Dissertação (Mestrado) — Curso de Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

AKKAYA, A. V. Electrochemical model for performance analysis of a tubular SOFC. *International Journal of Energy Research*, Wiley Online Library, v. 31, n. 1, p. 79–98, 2007.

AMADO, R. S. et al. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 30, n. 1, p. 189–197, 2007.

APPLEBY, A. From Sir William Grove to today: fuel cells and the future. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 29, n. 1-2, p. 3–11, 1990.

BECK, D.; WILSON, D. G. *Gas-turbine Regenerators*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012.

BOYCE, M. P. *Gas Turbine Engineering Handbook*. [S.l.]: Elsevier, 2011.

BREEZE, P. *Power Generation Technologies*. [S.l.]: Newnes, 2014.

BUONOMANO, A. et al. Hybrid solid oxide fuel cells–gas turbine systems for combined heat and power: a review. *Applied Energy*, Elsevier, v. 156, p. 32–85, 2015.

BURCAT, A. Thermochemical data for combustion calculation. In: GARDINER JR., W. C. (Ed.). *Combustion Chemistry*. [S.l.]: Springer-Verlag, 1984. cap. 8, p. 455–473.

CALISE, F.; PALOMBO, A.; VANOLI, L. Design and partial load exergy analysis of hybrid SOFC–GT power plant. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 158, n. 1, p. 225–244, 2006.

CAMPANARI, S.; IORA, P. Definition and sensitivity analysis of a finite volume SOFC model for a tubular cell geometry. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 132, n. 1, p. 113–126, 2004.

CHAN, S.; HO, H.; TIAN, Y. Modelling of simple hybrid solid oxide fuel cell and gas turbine power plant. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 109, n. 1, p. 111–120, 2002.

CHAN, S.; KHOR, K.; XIA, Z. A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 93, n. 1, p. 130–140, 2001.

CHAN, S.; LOW, C.; DING, O. Energy and exergy analysis of simple solid-oxide fuel-cell power systems. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 103, n. 2, p. 188–200, 2002.

CHOUDHURY, A.; CHANDRA, H.; ARORA, A. Application of solid oxide fuel cell technology for power generation—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 20, p. 430–442, 2013.

- DANDY, D. *Chemical Equilibrium Calculation*. 2017.
<<http://navier.engr.colostate.edu/dandy/code/code-4/index.html>>.
- ERIKSEN, V. L. *Heat Recovery Steam Generator Technology*. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2017.
- FERRARI, M. L. et al. *Hybrid Systems Based On Solid Oxide Fuel Cells*. 1. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2017.
- GARDINER JR., W. C. (Ed.). *Combustion Chemistry*. New York: Springer-Verlag, 1984.
- GENGO, T. et al. Development of 200 kW class SOFC combined cycle system and future view. *Technical Review*, Mitsubishi Heavy Industries, v. 45, n. 1, p. 33–36, 2008.
- GROVE, W. On a Gaseous Voltaic Battery. *Philosophical Magazine*, Taylor & Francis, v. 92, n. 31, p. 3753–3756, 2012.
- HASELI, Y.; DINCER, I.; NATERER, G. Thermodynamic modeling of a gas turbine cycle combined with a solid oxide fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier, v. 33, n. 20, p. 5811–5822, 2008.
- HEPPENSTALL, T. Advanced gas turbine cycles for power generation: a critical review. *Applied Thermal Engineering*, Elsevier, v. 18, n. 9, p. 837–846, 1998.
- HUANG, K.; SINGHAL, S. C. Cathode-supported tubular solid oxide fuel cell technology: A critical review. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 237, p. 84–97, 2013.
- INCROPERA, F. P. et al. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. 7. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.
- KORDESCH, K.; SIMADER, G. *Fuel Cells and Their Applications*. [S.l.]: VCH Publications, 1996.
- LARMINIE, J.; DICKS, A. *Fuel Cell Systems Explained*. [S.l.]: J. Wiley Chichester, UK, 2003.
- LIN, J. et al. Autothermal reforming of biodiesel–ethanol–diesel blends for solid oxide fuel cell applications. *Energy & Fuels*, ACS Publications, v. 27, n. 8, p. 4371–4385, 2013.
- MALINOWSKI, L.; LEWANDOWSKA, M. Analytical model-based energy and exergy analysis of a gas microturbine at part-load operation. *Applied Thermal Engineering*, Elsevier, v. 57, n. 1, p. 125–132, 2013.
- MASSARDO, A.; LUBELLI, F. Internal reforming solid oxide fuel cell-gas turbine combined cycles (IRSOFC-GT): Part a — cell model and cycle thermodynamic analysis. In: AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS. *ASME 1998 International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition*. [S.l.], 1998.
- MATELLI, J. A.; BAZZO, E. A methodology for thermodynamic simulation of high temperature, internal reforming fuel cell systems. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 142, n. 1, p. 160–168, 2005.

MORAN, M. J. et al. *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010.

PIÑA, R. F. F. *Modelagem da eletro-oxidação de etanol sobre catalisador PtSn/C aplicada a células a combustível de etanol direto do tipo membrana trocadora de prótons (DEPEMFC)*. 208 p. Dissertação (Doutorado) — Curso de Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

PRAMUANJAROENKIJ, A.; KAKAÇ, S.; ZHOU, X. Y. Mathematical analysis of planar solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier, v. 33, n. 10, p. 2547–2565, 2008.

REYNOLDS, W. *STANJAN: Interactive Computer Programs for Chemical Equilibrium Analysis*. [S.l.: s.n.], 1981.

ROBERTS, R.; BROUWER, J. Dynamic simulation of a pressurized 220 kW solid oxide fuel-cell–gas-turbine hybrid system: Modeled performance compared to measured results. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, American Society of Mechanical Engineers, v. 3, n. 1, p. 18–25, 2006.

ROUMELIOTIS, I.; MATHIOUDAKIS, K. Evaluation of water injection effect on compressor and engine performance and operability. *Applied Energy*, Elsevier, v. 87, n. 4, p. 1207–1216, 2010.

SINGHAL, S. C.; KENDALL, K. *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. [S.l.]: Elsevier, 2003.

SOARES, C. *Microturbines: applications for distributed energy systems*. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2011.

SOUZA, M. D. M. V. M. *Tecnologia Do Hidrogênio*. [S.l.]: Synergia Editora, 2009. 139 p.

THOMAS, J. M. WR Grove and the fuel cell. *Philosophical Magazine*, Taylor & Francis, v. 92, n. 31, p. 3757–3765, 2012.

VIELSTICH, W. et al. *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2009.

WILLIAMS, M. C. et al. Fuel cell handbook. *EG&G Technical Services, National Energy Technology Laboratory, US Department of Energy*, 2004.

WILSON, D. G.; KORAKIANITIS, T. *The Design of High-Efficiency Turbomachinery and Gas Turbines*. [S.l.]: MIT press, 2014.

ZHANG, X. et al. A review of integration strategies for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 195, n. 3, p. 685–702, 2010.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por todas as oportunidades dadas, pelo aprendizado recebido e por ter me agraciado sempre com a companhia de grandes pessoas.

À minha família, em especial aos meus pais, Clodomiro e Maria Celanir, pelo incondicional apoio e amor dados ao longo de todo este caminho.

Aos meus amigos, Marcelo Cavalcante e Rodrigo Lucchesi, irmãos de batalha, pela grande amizade cultivada nesta trajetória. Ao Kabian Sadi e Gabriel Paulo, notáveis amigos que foram exímios exemplos para mim na arte da Oratória no ambiente acadêmico.

Ao prof. Dr. Fernando Henrique Milanese, por ter aceito a orientação deste trabalho, pela paciência e conhecimentos compartilhados.

Ao Dr. Renzo Fabricio Figueroa Piña, que, além de todo auxílio dado na área de células a combustível e reforma a vapor, foi um grande exemplo de generosidade para mim.

A todos os professores, colegas de classe e colegas de empresa júnior e demais pessoas com quem tive contato nestes anos de graduação: meus sinceros agradecimentos, todos colaboraram de algum modo para meu crescimento pessoal.

ANEXO A - Influência da temperatura e razão molar S/C para as espécies químicas envolvidas na reforma a vapor

A.1 Metano

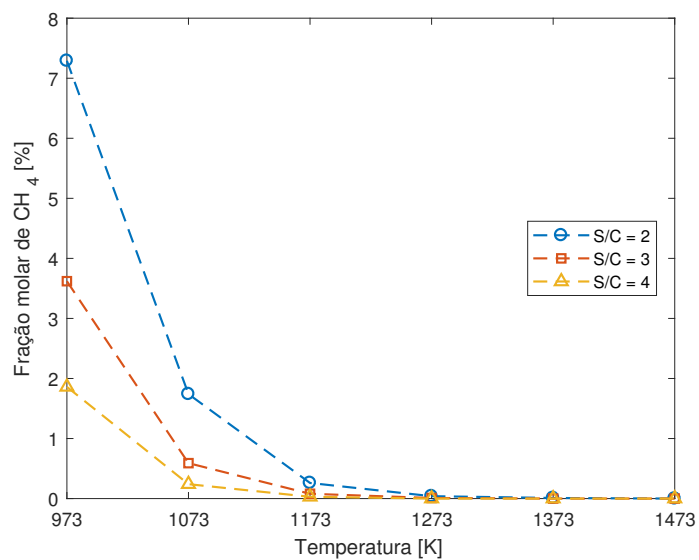


Figura 24 – Frações molares de CH_4 para diversas razões S/C.

A.2 Vapor d'água

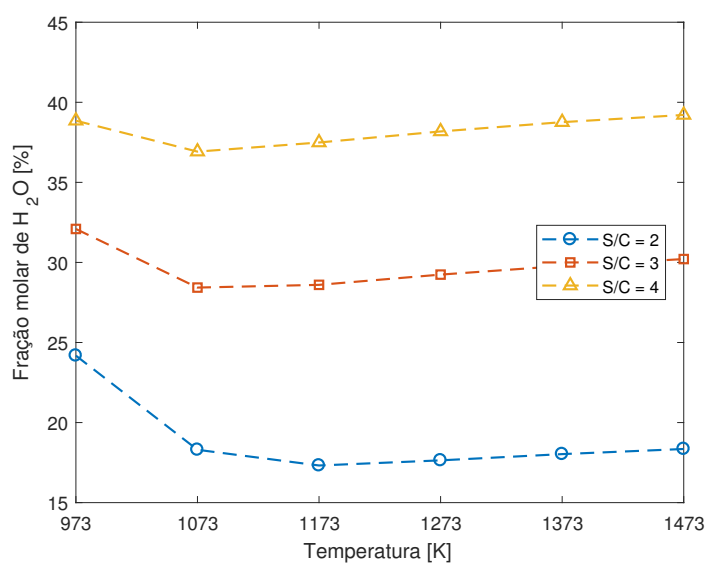


Figura 25 – Frações molares de H_2O para diversas razões S/C.

A.3 Hidrogênio

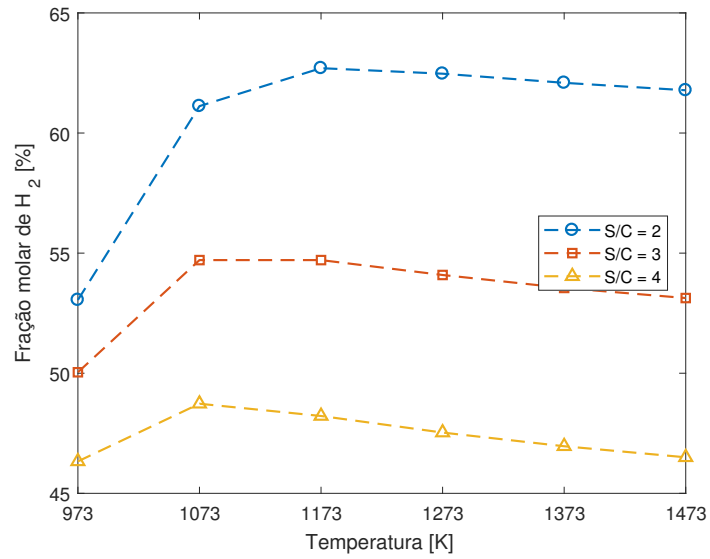


Figura 26 – Frações molares de H_2 para diversas razões S/C.

A.4 Monóxido de Carbono

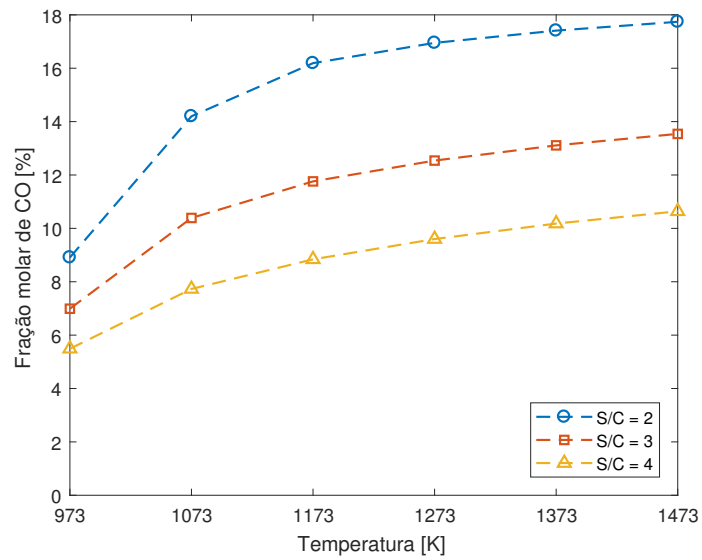


Figura 27 – Frações molares de CO para diversas razões S/C.

A.5 Dióxido de Carbono

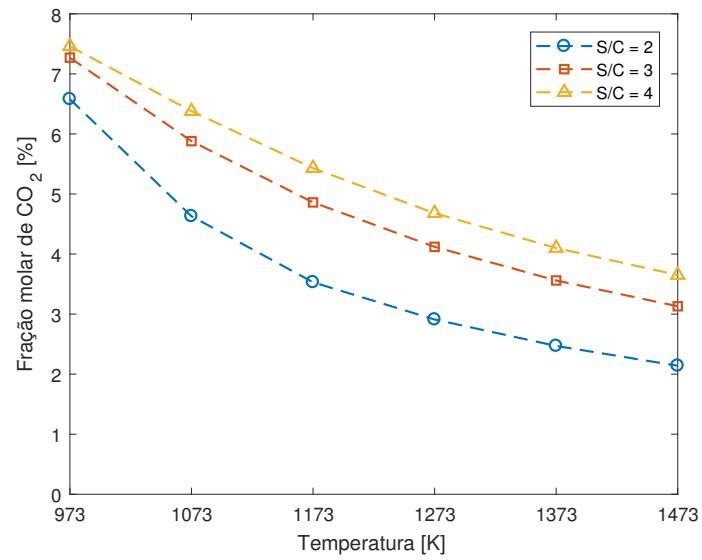


Figura 28 – Frações molares de CO_2 para diversas razões S/C.

ANEXO B - Resultados da simulação

Tabela 10 – Propriedades resultantes da simulação para cada nó

Nó	p (bar)	T (K)	\dot{m} (kg/s)	\dot{n} (kmol/h)	Fração molar						
					N ₂	O ₂	H ₂	H ₂ O	CH ₄	CO ₂	CO
1	1	300	1,368	170,00	79%	21%	0	0	0	0	0
2	4	470,36	1,368	170,00	79%	21%	0	0	0	0	0
3	4	975,54	1,368	170,00	79%	21%	0	0	0	0	0
4	1	300	0,02858	6,43	0	0	0	0	100%	0	0
5	4	425,01	0,02858	6,43	0	0	0	100%	0	0	0
6	4	572,32	0,02858	6,43	0	0	0	100%	0	0	0
7	4	1173	1,27936	160,71	0	0	16,89%	50,00%	0,07%	12,57%	20,48%
8	4	1173	0,11108	19,40	83,56%	16,44%	0	0	0	0	0
9	4	1443	1,39044	176,13	76,45%	13,89%	0	6,46%	0	3,20%	0
10	1	1101,83	1,39044	176,13	76,45%	13,89%	0	6,46%	0	3,20%	0
11	1	609,15	1,39044	176,13	76,45%	13,89%	0	6,46%	0	3,20%	0
12	1	462,93	1,39044	176,13	76,45%	13,89%	0	6,46%	0	3,20%	0